

idetec)

Libro de Actas

Estudiantes de Grado y Posgrado



Secretaría de Ciencia,
Tecnología y Posgrado



UTN VILLA MARIA

Compilación:

Ing. Marcelo Cejas, Ing. Javier Gonella, Ing. Fabián Sensini



**Congreso de Investigaciones y Desarrollos
en Tecnología y Ciencia**

IDETEC 2020

**Libro de Actas de
Estudiantes de Grado y Posgrado**

Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia, IDETEC 2020 : Libro de Actas - Estudiantes de Grado y Posgrado / Micaela Mariel Achetoni ... [et al.] ; compilado por Marcelo Oscar Cejas ; Javier Nicolás Gonella ; Fabián Marcelo Sensini. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : edUTecNe, 2021.

268 p. ; 240 x 150 cm.

ISBN 978-987-4998-69-9

1. Ingeniería. 2. Tecnologías. 3. Medio Ambiente. I. Achetoni, Micaela Mariel. II. Cejas, Marcelo Oscar, comp. III. Gonella, Javier Nicolás, comp. IV. Sensini, Fabián Marcelo, comp.

CDD 607.3

Edición y Diseño:



Universidad Tecnológica Nacional – República Argentina

Rector: Ing. Héctor Eduardo Aiassa

Vicerrector: Ing. Haroldo Avetta

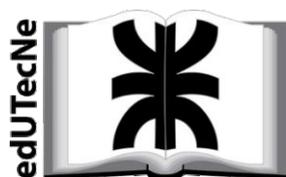
Secretaria Académica: Ing. Liliana Raquel Cuenca Pletsch



Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María

Decano: Ing. Pablo Andrés Rosso

Vicedecano: Ing. Franco Salvático



edUTecNe – Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional

Coordinador General a cargo: Fernando H. Cejas

Director Colección Energías Renovables, Uso Racional de Energía,

Ambiente: Dr. Jaime Moragues.

Queda hecho el depósito que marca la Ley N° 11.723

© edUTecNe, 2021

Sarmiento 440, Piso 6 (C1041AAJ)

Buenos Aires, República Argentina

Publicado Argentina – Published in Argentina



ISBN 978-987-4998-69-9



Reservados todos los derechos. No se permite la reproducción total o parcial de esta obra, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio (electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros) sin autorización previa y por escrito de los titulares del copyright. La infracción de dichos derechos puede constituir un delito contra la propiedad intelectual.



Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia

IDETEC 2020

**Libro de Actas de
Estudiantes de Grado y Posgrado**

edUTecNe
Villa María, Córdoba, 2021

Prólogo

Luego de transcurrido más de un año de una nueva realidad que cambió de manera abrupta los esquemas, la planificación y la perspectiva de todo aquello que nos era conocido en nuestras vidas y de la que, naturalmente, no ha quedado exenta la educación y la investigación, hoy nos encontramos participando de una nueva edición de “nuestro” congreso el cual fue planificado para el año 2020 pero que, por razones de fuerza mayor como se mencionó, se lleva a cabo este 2021.

CyTAL un evento que nació con la misión de hacernos conocer y acercarnos a esa pasión que significa la creación y difusión del conocimiento científico-tecnológico hoy está de vuelta.

Luego de casi dos décadas (2004 a 2018) y 8 ediciones sucesivas, nos reencontramos en él bajo su nueva denominación de IDETEC, a la que poco a poco nos iremos acostumbrando, pero sabiendo que conserva aquel espíritu de congreso escuela que lo identificó desde sus inicios.

En lo personal, y pidiendo disculpas por ser auto referencial, no puedo dejar de mencionar que ingresé en esta Facultad Regional Villa María en el 2004 para dar mis primeros pasos en la carrera de Ingeniería especialidad en Sistemas de Información y cursando mi segundo año, en 2006, por primera vez y como espectadora tuve la oportunidad de asistir al congreso.

Ese año presencié como los pasillos de la facultad se llenaron de posters, con temáticas novedosas y alumnos entusiasmados que defendían y explicaban en detalle el trabajo que habían realizado.

Hasta ese momento participar en investigación y desarrollos tecnológicos, como alumnos, nos parecía una posibilidad lejana que solo era posible de experimentar siendo profesionales con reconocida trayectoria o, al menos, alumnos avanzados en carreras de posgrado. Salvo algunas excepciones, pocos eran entonces los alumnos que conocían acerca de investigación y desarrollo, sus metas y objetivos y la trascendencia de su significado.

Las primeras ediciones de CyTAL actuaron como un puente que permitió que muchos jóvenes de esta casa fueran parte de ellas, incorporando nuevas experiencias, aprendiendo sobre nuevas tecnologías, mientras exponíamos y defendíamos nuestros trabajos.

Fue a través de este congreso que, ya inmersos en la vida universitaria, comenzamos a “descubrir” otros horizontes y posibilidades que la institución nos brindaba y de las que no podíamos dejar de sentirnos atraídos.

Así fue como en el año 2008 y ya cursando mi cuarto año, decidí ser parte de él y de esta manera presente mi primer trabajo de I+D como alumna, permitiéndome experimentar ese interés inicial que, poco a poco, creció alentado por mi entorno académico y familiar.

Podría mencionar, al igual que muchos de los alumnos que participamos del congreso, que era notable el crecimiento y el camino que éste recorría de manera paralela al nuestro.

Con cada edición, CYTAL progresaba y se hacía aún más presente en la vida de los estudiantes de la regional y de otras universidades que se animaban a volver a participar o hacerlo por primera vez, encontrando siempre un espacio en donde la oportunidad de aprender, de ser escuchados, de innovar, de investigar es prioridad.

Durante la semana del congreso los pasillos, cafetería, aulas y salón de actos se llenaba de alumnos y docentes que participaban activamente escuchando, consultando, interiorizándose en cada uno de los temas propuestos. CYTAL se había consolidado, en nuestra regional y en la zona, como un evento de referencia para alumnos.

La investigación se transformó, para las nuevas generaciones de estudiantes, en una posibilidad laboral cierta, como demanda de la industria además de las actividades ya tradicionales. En el ámbito académico se naturalizó el hecho que los egresados comenzarán carreras de posgrado con el objetivo de formarse primero y desarrollarse luego como investigadores.

El congreso era, y es, parte y causa de ello.

En sus posteriores ediciones e incluyendo la que vamos a presenciar este 2021, se incorporaron no solo trabajos de alumnos de grado y posgrado sino también de docentes e investigadores, abriendo así sus puertas a más participantes con ansias de compartir sus nuevos desarrollos.

Paralelamente se observaron otros avances así, desde su quinta edición en 2012 se pudo contar con ejemplares impresos de sus actas, las cuales hasta entonces solo habían sido editadas en formato digital. En los últimos años todas sus ediciones están disponibles, en formato digitales de libre acceso, en la página WEB de EduTecne, la Editorial de la UTN, dando un paso muy significativo para potenciar su difusión.

Para cerrar este prólogo solo me resta transmitir una invitación a cada alumno de nuestra institución, de otras regionales de la UTN y demás universidades nacionales a participar en ediciones futuras de este evento que fue pensado para fortalecer su desarrollo profesional y personal, brindando un espacio de aprendizaje y crecimiento, que es parte del aporte institucional para el desarrollo de la sociedad y la industria, en el área de las ciencias duras; permitiéndome citar a Marie Curie para reafirmar que:

“La ciencia esta en la base de todo el progreso que aligera la carga de la vida y disminuye su sufrimiento”.

Ing. Paula A. Toselli
Facultad Regional Villa María
Universidad Tecnológica Nacional



Trabajos de Estudiantes de Grado

LA INTERACTIVIDAD COMO FORMA DE APRENDIZAJE

Sofía B. Bovo, Hugo A. Pipino
sofibovo501@gmail.com
hpipino@sanfrancisco.utn.edu.ar
Grupo I+D Museo Interactivo de Ciencias (MUIC).
Facultad Regional San Francisco. Universidad Tecnológica Nacional.

Resumen

En el presente trabajo se aborda el tema de la interactividad como una alternativa para complementar la educación formal en la búsqueda del aprendizaje, en disciplinas tales como las ciencias naturales y la matemática. De esta forma, y basado en la experiencia adquirida por el grupo I+D Museo Interactivo de Ciencias, se analiza la forma en la que un visitante aplica implícitamente las bases del método científico para entender un fenómeno físico-químico o un enunciado matemático. Para ello, el grupo cuenta con una muestra interactiva denominada "ConCiencia" que, con más de 40 módulos, acompaña a los visitantes en la búsqueda del conocimiento. Con el fin de ilustrar la interactividad entre la persona y el módulo, en este trabajo se profundiza en una experiencia en particular. De acuerdo a lo observado en el tiempo de existencia del museo, el proceso que experimentan los visitantes les permite disfrutar y, comprender e incorporar los conceptos abordados durante el recorrido.

Palabras claves: Aprendizaje, método científico, museo interactivo.

Introducción

El grupo de investigación Museo Interactivo de Ciencias (MUIC) es un grupo perteneciente al departamento de materias básicas de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) Facultad Regional San Francisco, que cuenta con una muestra interactiva denominada "ConCiencia". El mismo surgió en el año 2016, con el objetivo esencial de acercar la ciencia y la tecnología a la comunidad en un espacio de educación no formal, atractivo y ameno para todas las personas. De esta manera, la muestra se estableció como una entidad de presentación, recreación, estímulo y conocimiento que brinda de forma permanente un servicio educativo, científico y cultural para toda la comunidad.

Una de las características importantes de los museos interactivos es que surgen con la idea de transformar los museos de ciencia, especialmente, en centros de exploración donde el público controle el comportamiento de aparatos e instrumentos para aprender y acercarse más a la ciencia y la tecnología. Las tendencias más comunes con las que se identifica el término interactividad han sido desde un enfoque comunicativo-participativo dándole al visitante la noción de un sujeto activo dentro del museo. Asimismo, el término se relaciona con el aprendizaje, es decir, con la capacidad que tiene el individuo para construir conocimiento al interactuar con el objeto expuesto (Jaramillo-Vázquez, 2005).

El grupo de investigación tiene por objeto recabar información, ya sea dentro del ámbito académico como extraacadémico, acerca de las falencias relacionadas a diferentes fenómenos y principios de las ciencias, e imaginar, planificar y desarrollar nuevas experiencias, como resultado de dichas investigaciones, que se plasman a través de juegos en la muestra interactiva. Sin embargo, el valor de lo expuesto en los museos interactivos de ciencias no está en estos objetos, sino en los fenómenos, procesos o conceptos que intentan transmitir al público mediante el uso de equipamientos o módulos diseñados especialmente para ese fin (Pedersoli, 2003).

MUIC lleva adelante sus actividades mediante una muestra permanente donde se reciben visitas de diferentes escuelas, desde nivel inicial hasta secundario, y público en general; y una muestra itinerante que permite acercar este espacio a escuelas y eventos desarrollados en la ciudad de

San Francisco y la región. Además, se brinda apoyo para el dictado de diferentes cátedras de la Facultad facilitando material didáctico, y se realizan periódicamente talleres y eventos recreativos para la sociedad en su conjunto.

En este trabajo se detalla la metodología que lleva adelante el grupo de investigación al momento de recibir al visitante, y cómo el mismo interactúa con el módulo para lograr el objetivo propuesto. Para ejemplificar el desarrollo de la visita se utiliza uno de los módulos que se encuentra en la muestra "ConCiencia".

Fundamentación teórica

En muchas ocasiones, en la enseñanza tradicional se separa la parte teórica y la experimental, pero esta visión no siempre favorece el desarrollo del pensamiento deductivo y con ello la capacidad de generalización de los conocimientos adquiridos. Esta iniciativa apuesta a que todas las personas que visitan el museo interactivo puedan aprender de manera lúdica a través de la interacción con los objetos. Los experimentos prácticos y la participación interactiva de las personas son una forma comprobada de mejorar el aprendizaje y la retención de conceptos (Aravind, 2015).

De esta manera, el visitante de un museo interactivo es comprendido como un ser social activo en permanente interacción consigo mismo, con los otros y con su entorno, capaz de construir conocimientos y de hacer interpretaciones a partir de esa interacción. Un ser social capaz también de disfrutar e interesarse por responder a los desafíos planteados, dispuesto a involucrarse en los campos intelectual, emotivo y físico con la propuesta del museo, y a compartir sus descubrimientos con los otros mediante el diálogo y la colaboración efectiva, solidaria y comprometida (Orozco, 2005).

Sin embargo, debe entenderse que la interactividad complementa la educación formal, ya que una exposición no tiene por qué cubrir un tema o una cuestión intensiva o extensivamente, es decir, no tiene por qué estar todo (Wagensberg, 2000). De esta manera, los módulos no ofrecen una visión acabada del tema en cuestión, sino que son disparadores de preguntas que permiten despertar el interés y promover la búsqueda de información en medios formales.

En nuestra exhibición se pretende que el visitante, de manera autodidacta, aplique las bases del método científico (Fig. 1), observe e interactúe con los diferentes módulos, se cuestione el funcionamiento de los mismos, se plantee interrogantes y formule sus propias hipótesis. A través de diferentes experimentos, la persona puede sacar conclusiones acerca de sus percepciones previas, plantearse nuevas preguntas y reformular sus hipótesis de modo que se ajusten mejor a la realidad, repitiendo cíclicamente las etapas del método.

Durante el proceso de interacción, tanto el niño como el joven y el adulto ven, exploran, tocan, mueven, descubren, relacionan, observan lo que sucede, vuelven a experimentar, y a través de esa experimentación, las personas despiertan su curiosidad e interés por la comprensión de los fenómenos y sus causas; es decir, por la búsqueda del conocimiento.

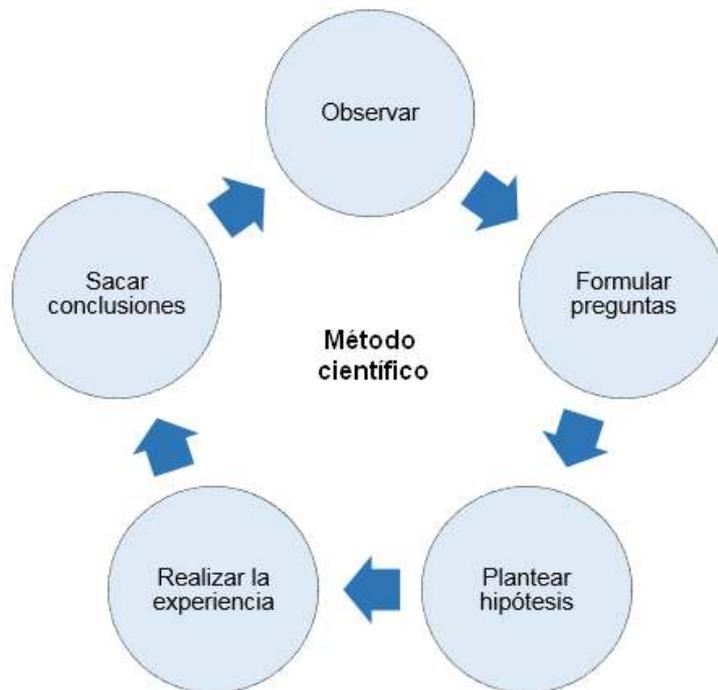


Fig. 1 - Método científico

Desarrollo

En la muestra "ConCiencia", emplazada en la Facultad Regional San Francisco de la UTN, se cuenta con más de 40 experiencias relacionadas con las ciencias naturales y las matemáticas, demostrando fenómenos de óptica, percepción, sonidos, fluidos, mecánica, magnetismo, electricidad, química, matemática, energía, de esta manera conceptos que parecen lejanos debido al miedo a lo desconocido, se vuelven cercanos y parte de nosotros. Temas como el principio de Pascal, electrostática y hasta la fórmula del cubo de un binomio se pueden aprender jugando.

Esta muestra se encuentra pensada y desarrollada para el público en general y adecuada a los distintos niveles etarios y tiene por objetivo fomentar y fortalecer desde temprana edad el entusiasmo por las ciencias y los nuevos aprendizajes. Se apuesta a acompañar a que los visitantes puedan, a través de la experimentación, adquirir nuevos conocimientos y que los mismos generen interrogantes que aumenten cada vez más el interés por seguir aprendiendo.

El objetivo que se persigue con cada módulo es que los visitantes puedan aplicar implícitamente el método científico para interactuar y entender el fenómeno que se está presentando. De esta manera el visitante construye a través de la experimentación su propio conocimiento. Para explicar la metodología que se desarrolla se toma como ejemplo el módulo "Cosa de parejas" (Fig. 2). En el mismo, el visitante debe soplar para verificar el resultado del experimento. Este módulo muestra un fenómeno denominado Efecto Venturi, basándose en el principio físico del Teorema de Bernoulli, englobado dentro de la dinámica de fluidos.



Fig. 2 - Módulo interactivo "Cosa de parejas"

Haciendo analogía al método científico (Fig. 1), el visitante se enfrenta al módulo, y en primera instancia realiza una valoración del mismo a través de los diferentes sentidos. Como siguiente paso, surge el primer interrogante, ¿qué acción debo llevar a cabo?, para responder a la misma todos los módulos cuentan con una guía escrita. Una vez respondida esta cuestión, aparecen nuevas preguntas ¿qué pasa si llevo a cabo esa acción?, si soplo ¿las pelotas se juntan o se separan? Para responderlas, el visitante plantea sus propias hipótesis sobre el suceso esperado en función de su interpretación o creencias, a lo largo del tiempo se detecta que la mayoría de los visitantes esperan que las pelotas se separen al soplar. Inmediatamente, para comprobar o refutar su hipótesis, la persona lleva a cabo la acción planteada y observa los resultados de la misma, en ocasiones sorprendiéndose por lo acontecido, dado a que las pelotas se juntan luego de la acción. Esto ocurre debido a que al aumentar la velocidad de un fluido sin que varíe su nivel, la presión del mismo disminuye. De esta forma la presión es menor en el centro produciendo que las pelotas se acerquen.

El visitante luego compara el resultado obtenido con su hipótesis, preguntándose ¿es lo que esperaba? ¿por qué sucedió esto? ¿acaso hice algo mal? De esta manera, reformula su hipótesis y repite la experimentación replanteándose nuevamente lo sucedido. Así, se observa que el visitante, luego de experimentar reiteradas veces asimila que lo observado va a continuar repitiéndose y, de esta manera, busca una explicación científica al fenómeno. Para facilitar esta búsqueda del conocimiento, tanto las guías escritas como los integrantes del grupo, ofrecen los conceptos básicos que permitan comprender la demostración e incentivar al visitante a informarse más acerca de la temática y extrapolar esos conceptos a situaciones de la vida cotidiana. Como resultado de este proceso y a través de la interacción activa entre el visitante y el módulo, se genera el aprendizaje del fenómeno.

Conclusión

De acuerdo a lo observado en el tiempo de existencia del museo, el proceso abordado por el visitante al enfrentar cada uno de los módulos le permite disfrutar y, comprender e incorporar los conceptos abordados durante el recorrido de la muestra. De esta manera es posible afirmar que el museo interactivo de ciencias sirve de complemento a la educación formal, y demuestra, además, que aprender no es una actividad aburrida, que se puede aprender jugando, y mientras se experimenta, pueden nacer proyectos, ideas y nuevas inquietudes.

Desde el museo interactivo "ConCiencia" se seguirá apostando a acercar la ciencia a todas las personas para colaborar en la formación de su actividad cognoscitiva, del desarrollo del pensamiento y de sus conocimientos y habilidades, así como en el aspecto de su personalidad

proporcionando las condiciones favorables para adquirir los conceptos necesarios para interpretar fenómenos naturales y resolver problemas.

Referencias

Aravind, V. R. (2015). Inexpensive physics toys for demonstrations and hands-on learning. *Latin-American Journal of Physics Education*, 9(4), 10.

Jaramillo-Vázquez, A. (2005). El museo interactivo como espacio de comunicación e interacción: aproximaciones desde un estudio de recepción.

Orozco, G. (2005). Los museos interactivos como mediadores pedagógicos. *Sinéctica, Revista Electrónica de Educación*, (26), 38-50.

Pedersoli, C. (2003). Los museos interactivos de ciencias como mediadores en la construcción del conocimiento (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata).

Wagensberg, J. (2000). Principios fundamentales de la museología científica moderna. *Alambique*, 26, 15-19.

REMOCIÓN DE CROMO EN SOLUCIÓN MEDIANTE LA ADSORCIÓN EN ARCILLAS NATURALES Y MODIFICADAS QUÍMICAMENTE

Ana J. Maskavizan, Emiliano Centurión, Melisa S. Romano.

Tutores: Valeria Corne y María C. García.

Departamento de Materias Básicas. Facultad Regional Concepción del Uruguay. Universidad Tecnológica Nacional. Concepción del Uruguay, Entre Ríos. cornev@frcu.utn.edu.ar.

Resumen

El cromo es un metal pesado altamente tóxico que produce graves daños a los seres vivos. Entre las distintas tecnologías destinadas a la remoción de este contaminante en aguas, la adsorción, empleando arcillas naturales y modificadas químicamente, ha resultado ser una de las más eficientes. En base a ello, en este trabajo se propone analizar la capacidad de remoción de cromo en solución utilizando como adsorbente arcilla extraída de una cantera de la provincia de Entre Ríos. Los estudios de sorción se realizaron con la arcilla natural y tratada al 100 % de su CEC (capacidad de intercambio catiónico) con bromuro de hexadeciltrimetilamonio para generar la organoarcilla. Se analizaron distintos factores que afectan el proceso tales como pH, tiempo de contacto y concentración inicial del metal. Al utilizar la arcilla natural como adsorbente se obtuvieron remociones menores al 9 %, mientras que el empleo del material modificado mejoró notoriamente los niveles de captación de cromo, alcanzándose valores hasta 80 %. Los promisorios resultados obtenidos en la optimización de los parámetros que afectan el proceso de sorción cromo-organoarcilla revelaron una posible aplicación de los minerales arcillosos modificados químicamente para la remoción de cromo en solución.

Introducción

La contaminación de los recursos hídricos por metales pesados constituye un problema ambiental grave. Entre los elementos metálicos más perjudiciales para la salud y el ambiente se encuentra el cromo. Este metal puede presentarse en los medios acuáticos en diferentes estados de oxidación y, además, como diferentes especies iónicas. En particular, la forma hexavalente del cromo, la cual se presenta en sistemas acuosos predominantemente como aniones cromato y dicromato, es considerada la más tóxica para los sistemas biológicos debido a los efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos que produce (Dimos y col., 2012; Zhao y col., 2013). A raíz de ello, existe un estricto control y regulación de los niveles de este elemento metálico en agua. En tal sentido, en nuestro país el Código Alimentario Argentino establece un límite máximo permitido de cromo en agua de bebida de 0,05 mg/L (Código Alimentario Argentino, 2012).

Entre los diversos métodos empleados para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo, el proceso de adsorción ha adquirido mayor relevancia en las últimas décadas puesto que ha demostrado ser muy efectivo, económico, versátil y simple (Bhattacharyya y Gupta, 2008; Deng y col., 2014; Dimos y col., 2012; Zhao y col., 2013). En este contexto, las arcillas y sus formas modificadas han tenido una vasta aplicación en la remoción de cromo y otros elementos metálicos, dada su eficacia como adsorbente, gran disponibilidad y bajo costo de las materias primas (Bhattacharyya y Gupta, 2008; Gupta y Bhattacharyya, 2012; Qurie y col., 2013; Uddin, 2017; Zhao y col., 2013).

Dado que la mayoría de las arcillas presentan una carga negativa neta, generalmente, para mejorar la capacidad adsorción de especies aniónicas como HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en solución, éstas son modificadas utilizando distintas técnicas (Uddin, 2017; Zhao y col., 2015). Entre las metodologías empleadas, se encuentra la funcionalización mediante la intercalación con diversos compuestos orgánicos para obtener las denominadas organoarcillas (He y col., 2014). En particular, la modificación con cationes alquilamonio cuaternarios genera dominios hidrofóbicos y además modifica el área específica, porosidad y cargas eléctricas superficiales de la arcilla (Bianchi y col., 2013; Qurie y col., 2013). Una característica notoria de estos materiales es que con el aumento de la concentración de sales de alquilamonio se registra una inversión de la carga

superficial de la arcilla de negativa a positiva, lo cual resulta beneficioso para la remoción de especies aniónicas en solución (Bianchi y col., 2013; Kumar y col., 2012, Qurie y col., 2013).

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que permanecen abandonados como resultado de operaciones mineras inactivas en la región. En trabajos previos se ha estudiado el aprovechamiento de estos residuos como adsorbentes de metales divalentes en solución, lográndose porcentajes de remoción superiores al 90 % para los distintos cationes evaluados (Maskavizan y col., 2018). Los promisorios resultados obtenidos en estas investigaciones suscitaron el interés en evaluar la aplicación de las arcillas regionales como adsorbentes de otra familia de contaminantes, como es el caso de los oxoaniones de cromo (VI).

En base a ello, en este trabajo se propone evaluar la capacidad de remoción de cromo hexavalente en solución mediante el uso de residuos arcillosos, ya sea en forma natural o modificados. En tal sentido, se planifica realizar la caracterización de los materiales empleados como adsorbentes y llevar a cabo un análisis de los distintos parámetros que afectan el proceso de sorción de este metal.

Materiales y métodos

Como material adsorbente se utilizó arcilla de una cantera ubicada en Entre Ríos. La caracterización del mineral fue realizada mediante espectroscopía infrarroja (IR) y difracción de rayos X (DRX). Los espectros de IR fueron registrados en un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo IRPrestige-21. Los espectros de DRX se realizaron en un difractómetro marca Shimadzu modelo XD-D1 equipado con monocromador, con radiación Cu-K α , operado a 40 mA y 30 kV, con un barrido entre 10 y 80 ° (2 θ) y con una velocidad de barrido 2 °/min. La CEC fue determinada por el método que utiliza el complejo cobre (II)-etilendiamina (Bergaya y Vayer, 1997).

El material arcilloso, tanto en su forma natural como modificado, fue empleado para evaluar la capacidad de remoción de cromo en solución. Para la funcionalización de la arcilla, una suspensión de la misma (relación 1,5 g arcilla/100 mL agua) fue agitada durante 24 horas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) al 100 % de la CEC. La organoarcilla así obtenida fue centrifugada, sometida a enjuagues con agua destilada, secada y triturada para ser empleada como adsorbente.

Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones batch (25 mL) por triplicado, variando el pH (1 a 5), la concentración inicial del metal (5 a 200 ppm) y el tiempo de contacto (1 a 1320 minutos). En todos los casos se utilizó una relación sólido/líquido de 10 g/L. Esta relación adsorbente/solución fue establecida para trabajar dentro de un rango de porcentajes de remoción que permitiera el estudio de los restantes parámetros analizados. Las soluciones de Cr (VI) se prepararon a partir de K₂Cr₂O₇.

Finalizados los ensayos de sorción, las muestras fueron centrifugadas, filtradas y se procedió a la cuantificación de cromo residual. La determinación de cromo total se realizó por espectroscopía de absorción atómica, mientras que el cromo (VI) fue cuantificado por espectrofotometría UV/Vis. El cromo (III) se determinó por diferencias entre las medidas de Cr total y Cr (VI).

El porcentaje de remoción de Cr total se calculó según la ecuación [1], donde C_i y C_f son las concentraciones de cromo inicial y luego de los ensayos de sorción.

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \% \quad [1]$$

Resultados y discusión

Caracterización del material:

La caracterización del material se realizó por DRX y FT-IR. De acuerdo al patrón de difracción de rayos X, las fases cristalinas detectadas corresponden a cuarzo y caolinita. En la Fig. 1 se muestra el difractograma obtenido para la arcilla natural, en el cual se identificaron los picos correspondientes a las distintas fases.

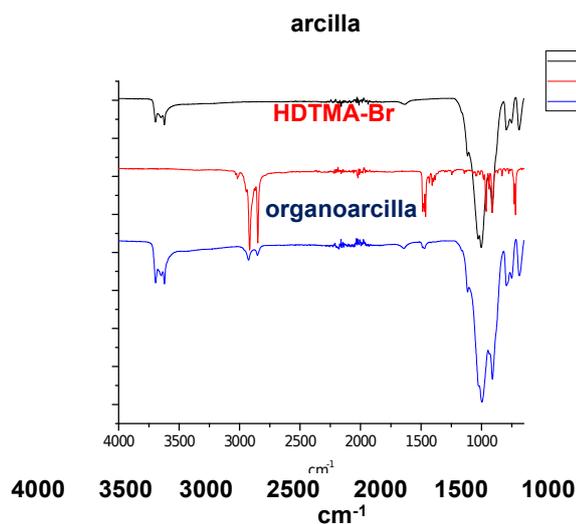


Fig. 2. Espectros IR de arcilla natural, HDTMA-Br y organoarcilla.

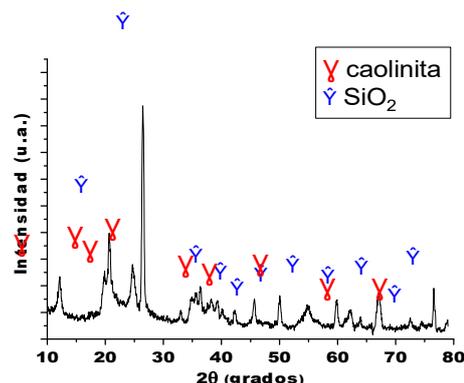


Figura 1. DRX de arcilla natural

Fig. 1. DRX de arcilla natural

Los espectros FT-IR de la arcilla natural, HDTMA-Br y arcilla funcionalizada se muestran en la Fig. 2. El patrón de vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H (3696, 3653, 3622 cm⁻¹) en la arcilla natural es característico de la presencia de caolinita (Müller y col., 2014). En el espectro IR de la organoarcilla se pueden visualizar tanto las bandas de absorción debidas a la arcilla como las correspondientes a la presencia del compuesto orgánico en la estructura de la misma.

Ensayos de sorción:

Inicialmente, los ensayos de sorción fueron llevados a cabo empleando la arcilla natural. Para las distintas condiciones evaluadas (10 g arcilla/L solución, 8 horas, pH = 1 a 5, concentración Cr (VI) = 25 ppm) las remociones fueron inferiores al 8,9 ± 3,2 %.

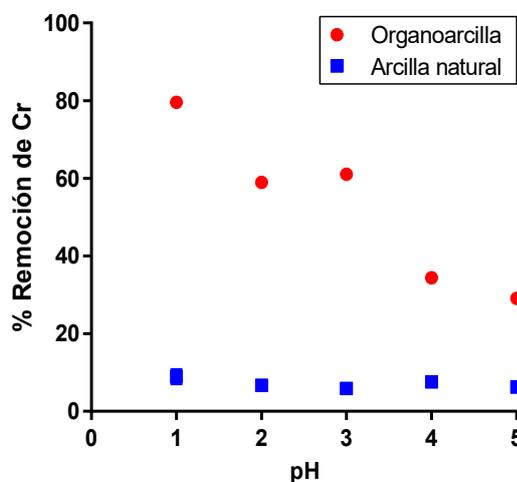


Fig. 3. Efecto del pH en la remoción de cromo empleando organoarcilla (●) y arcilla natural (■).

Como puede notarse, la funcionalización del material permitió mejorar significativamente la adsorción de cromo en solución. Además, con el

empleo de la organoarcilla, se registró un aumento considerable en la remoción al reducir el pH del medio, alcanzándose valores de hasta $79,6 \pm 0,5$ % para pH próximos a 1.

La mayor capacidad de adsorción de la organoarcilla podría atribuirse a la posible inversión de la carga superficial de la arcilla de negativa a positiva por la modificación con cationes alquilamonio, lo cual resulta beneficioso para la remoción de especies aniónicas en solución. A los pH estudiados, el Cr (VI) se presenta predominantemente como HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Bianchi y col., 2013). Consecuentemente, estas especies podrían ser retenidas electrostáticamente sobre la organoarcilla cargada positivamente, mientras que, la adsorción de estos oxoaniones sobre la arcilla natural cargada negativamente no resultaría eficiente.

También se evaluó el efecto del pH sobre los estados de oxidación del cromo en el proceso de adsorción sobre la organoarcilla (Fig. 4). Como puede notarse, a pH bajos se detectó una mayor reducción de Cr (VI) a Cr (III). En la literatura, diferentes autores han propuesto que la conversión de Cr (VI) a Cr (III) se daría sobre la superficie del adsorbente con la posterior liberación del Cr (III) a la solución (Qurie y col., 2013).

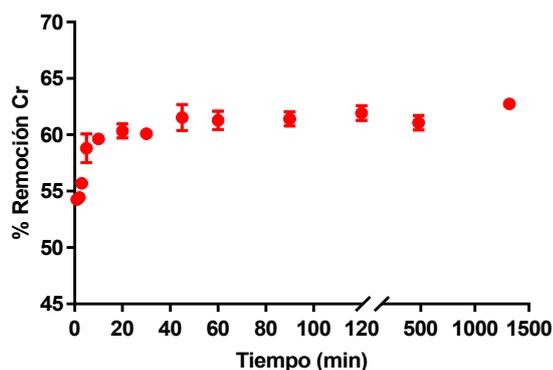


Fig. 5. Efecto del tiempo en el porcentaje de remoción de cromo.

en hallar una situación de compromiso que permitiera lograr buenos niveles de adsorción sin llegar a valores de pH extremadamente bajos. En la Fig. 5 se representan los porcentajes de remoción obtenidos en función del tiempo. Como puede notarse, luego de 45 minutos no se apreciaron cambios significativos en los niveles de captación, lo cual indicaría un equilibrio rápido del proceso de sorción bajo análisis.

Por otro lado, también se estudió cómo afecta la concentración inicial de cromo en la capacidad de remoción, para lo cual se ensayaron valores de concentraciones de Cr (VI) comprendidos entre 5 y 200 ppm. En todas estas experiencias se utilizó una relación organoarcilla/líquido de 10 g/L, el pH ≈ 3 y un tiempo de contacto de 8 horas. En la Fig. 6 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos para distintas concentraciones iniciales de cromo. Como puede notarse, en la medida que se aumentó la concentración del metal se registró una

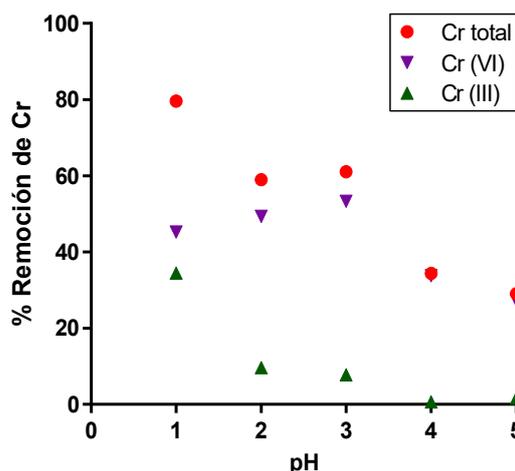


Fig. 4. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de cromo total, Cr (VI) y Cr(III).

Posteriormente, para evaluar el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de sorción cromo-organocilla, se ensayaron tiempos comprendidos entre 1 y 1320 minutos. Para estas experiencias se trabajó con una concentración de Cr (VI) de 25 ppm, una relación sólido/líquido de 10 g/L y el pH ≈ 3 . La elección de este pH se basó

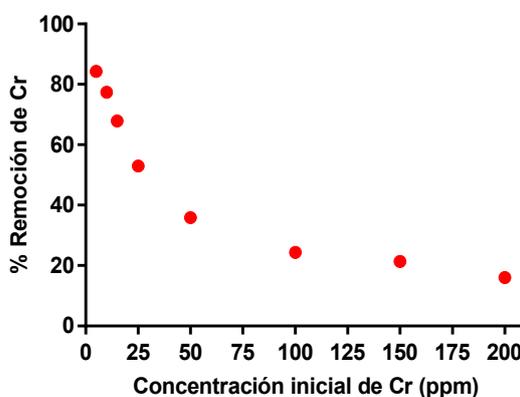


Fig. 6. Efecto de la concentración inicial de Cr (VI) en el porcentaje de remoción.

disminución en la capacidad de remoción como resultado de una probable saturación del adsorbente.

Finalmente, teniendo en cuenta que los equilibrios de adsorción pueden ser descritos mediante modelos teóricos cuyos parámetros brindan información acerca de las características de la superficie y la afinidad del adsorbente, se procedió a evaluar el modelo que describe mejor la interacción cromo-organoarcilla. Los datos experimentales fueron ajustados con las isothermas de Freundlich y de Langmuir y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1. En un caso, los parámetros K_F y n representan la constante de afinidad de Freundlich y el coeficiente de heterogeneidad respectivamente, mientras que, en el otro ajuste, q_{max} simboliza la capacidad máxima de retención del adsorbente y b es la constante de Langmuir, la cual refleja la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

Tabla 1. Parámetros correspondientes a los modelos de Freundlich y Langmuir

Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir		
K_F (mg/g)	n	R^2	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
0,533	2,736	0,987	2,182	0,294	0,956

Tal como puede observarse, se encontró que los datos experimentales presentaron una mejor correlación (mayor valor del coeficiente R^2) con el modelo de Freundlich. Estos resultados estarían indicando que los sitios de unión del cromo en la organoarcilla son heterogéneos y presentan diferentes afinidades hacia el adsorbato.

Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la capacidad de remoción de cromo en solución utilizando como adsorbente una arcilla de la provincia de Entre Ríos. Si bien los niveles de captación del contaminante fueron bajos al emplear la arcilla natural, los porcentajes de remoción de cromo aumentaron significativamente al utilizar como adsorbente el material funcionalizado con HDTMA-Br. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que el equilibrio de sorción se alcanza rápidamente y que el pH del medio es un factor de importante incidencia en la eficiencia del proceso. El ajuste de los datos experimentales con distintos modelos teóricos reveló que la isoterma de Freundlich es la que mejor describe el equilibrio de sorción del cromo sobre la organoarcilla.

Finalmente, los resultados obtenidos en este estudio han demostrado la potencial aplicación de las arcillas funcionalizadas, obtenidas a partir de un residuo altamente disponible en Entre Ríos, para el empleo como adsorbentes de cromo en solución.

Referencias

- Bergaya F., Vayer M. CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, 12 (1997) 275-280.
- Bhattacharyya K. G.; Gupta S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140 (2008) 114-131.
- Bianchi A. E., Fernández M., Pantanetti M., Viña R., Torriani I., Torres Sánchez R. M., Punte G. DTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Applied Clay Science*, 83 (2013) 280-285.
- Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas. Actualizado al 10/2012.
- Deng L., Shi Z., Luo L., Chen S., Yang L., Yang X., Liu L. Adsorption of hexavalent chromium onto kaolin clay based adsorbent. *Journal of Central South University of Technology*, 21 (2014) 3918-3926.

Dimos V., Haralambous K. J., Malamis S. A review on the recent studies for chromium species adsorption on raw and modified natural minerals. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (2012) 1977-2016.

Gupta S. S., Bhattacharyya K. G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 6698-6723.

He H., Ma L., Zhu J., Frost R. L., Theng B. K. G., Bergaya F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, 100 (2014) 22-28.

Kumar A. S. K., Ramachandran R., Kalidhasan S., Rajesh V., Rajesh N. Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. *Chemical Engineering Journal*, 211-212 (2012) 396-405.

Maskavizan A. J., Centurión E., Eggs N. E., Corne V., García, M. C. Aprovechamiento de residuos arcillosos para la remoción de metales divalentes en solución. En 8ª Jornadas de Ciencia y Tecnología - CyTAL 2018: Memorias de Trabajos (2018) 171-176.

Müller C. M., Pejčić B., Esteban L., Delle Piane C., Raven M., Mizaikoff B. Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. *Sci. Rep.* 4 (2014) 6764.

Qurie M., Khamis M., Manassra A., Ayyad I., Nir S., Scranò L., Bufo S. A., Karaman R. Removal of Cr (VI) from aqueous environments using micelle-clay adsorption. *The Scientific World Journal* (2013) Artículo ID 942703, 7 páginas.

Uddin M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 438-462.

Zhao Y., Qi W., Chen G., Ji M., Zhang Z. Behavior of Cr (VI) removal from wastewater by adsorption onto HCl activated Akadama clay. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50 (2015) 190-197.

Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C., Zhang Z. Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 395 (2013) 198-204.

INFLUENCIA DE LA POLARIZACIÓN EN LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Autora: Ana J. Maskavizan^{1*} **Directores:** Mariano Santaya², Julián Ascolani Yael²

¹ Estudiante de Ingeniería Electromecánica. Facultad Regional Concepción del Uruguay. Universidad Tecnológica Nacional. Ing. Pereira 676, Concepción del Uruguay, Entre Ríos.

² Departamento de Caracterización de Materiales. Instituto Balseiro. Centro Atómico Bariloche. Av. E. Bustillo km 9,5, San Carlos de Bariloche, Río Negro.

* Correo electrónico: justinamaskavizan@gmail.com

Resumen

Se prepararon y pre-caracterizaron electrodos de $\text{Sr}_{0,93}\text{Ti}_{0,3}(\text{Fe}_{0,63}\text{Ni}_{0,07})\text{O}_{3-\delta}$ (STFN93) en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) con el objetivo de determinar la influencia de la polarización anódica en su respuesta electroquímica. Se estudiaron tres celdas de combustible con electrolito de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM), dos simétricas con electrodos de STFN93 preparados mediante la técnica de sol-gel y de $\text{SrTi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizado por reacción de estado sólido (STF-SSR). La tercera, con STFN93 como electrodo de trabajo y STF-SSR como contraelectrodo. Las celdas de combustible se caracterizaron empleando microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) con espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Las resistencias de polarización del STF-SSR en aire y atmósferas reductoras fueron de dos a tres veces superiores a la del STFN93. Los resultados obtenidos indican que el STF-SSR permanece estable al estar sometido a una diferencia de potencial, siendo posible emplearlo como contraelectrodo para analizar el efecto de la polarización en el STFN93. Sin embargo, debido a que presenta una impedancia ligeramente superior a este último, complejiza la identificación de la influencia del fenómeno estudiado.

Introducción

Las celdas de combustible producen energía a través de reacciones de óxido-reducción, mediante el aprovechamiento del movimiento de los electrones liberados durante la ruptura de los enlaces moleculares de alta energía de los reactivos y formación de los enlaces de menor energía de los productos (Chouhury, Chandra y Arora, 2013). Dado que no se requieren procesos de combustión, la eficiencia de la conversión no está limitada por el ciclo termodinámico de Carnot, no se liberan gases contaminantes y permiten el empleo de combustibles de diversa naturaleza (Ruiz-Morales et al., 2006). Las celdas de combustible, en general, se construyen mediante láminas planas, un lado de la celda se encuentra expuesto al combustible, siendo este el ánodo, mientras que el otro se expone al oxidante, constituyendo el cátodo. El electrolito separa ambos electrodos procurando que las hemirreacciones se lleven a cabo de manera aislada (O'Hayre et al., 2009). Existen varios tipos de celdas de combustible, particularmente, las celdas de óxido sólido, SOFC, por su nombre en inglés, solid oxid fuel cell, están compuestas por electrodos y electrolito sólidos, capaces de operar con combustibles muy diversos (Alvarado-Flores y Ávalos-Rodríguez, 2013).

Los materiales utilizados para la fabricación del electrolito deben ser densos y buenos conductores iónicos, pero aislantes al paso de los electrones y los gases reactivos. Asimismo, deben ser estables en ambientes reductores y oxidantes a altas temperaturas, condiciones de trabajo de las celdas tipo SOFC, además de ser inertes a los reactivos y productos. En cambio, los electrodos se fabrican de materiales porosos, que permiten el transporte de los reactivos y productos por difusión. En el caso de las celdas SOFC, deben ser buenos conductores para permitir el paso de la corriente a través de la carga externa. Además, deben ser inertes y permanecer estables en las condiciones de funcionamiento (Alvarado-Flores y Ávalos-Rodríguez, 2013).

Al operar celdas de combustible de óxido sólido se pueden presentar inconvenientes como la necesidad de operar a altas temperaturas (entre 800 y 1000°C), lo cual puede deteriorar los elementos que forman el sistema; deposición de carbono en las superficies al emplear combustibles derivados de hidrocarburos; intoxicación del sistema por impurezas del combustible (Zhu et al., 2018) e inestabilidad química en atmósferas oxidantes y reductoras, lo cual puede

llevar a la destrucción de los electrodos (Alvarado-Flores, 2017). Es debido a estos problemas que surge la necesidad de materiales para los electrodos que puedan brindar mayor eficiencia al proceso. Entre estos, las perovskitas (ABO_3) han resultado muy prometedoras, ya que actúan como conductores tanto de iones como de electrones a altas temperaturas. Este tipo de compuestos poseen una estabilidad muy elevada, pudiendo variar en valencias, estequiometría y vacancias, sin alterar su estructura básica. En particular, cuando estas poseen una gran cantidad de vacancias de oxígeno, dando lugar a materiales del tipo $ABO_{3-\delta}$, es posible su dopado con iones en diferentes estados de oxidación, lo cual aumenta la conductividad, la estabilidad química y permite su utilización con hidrocarburos como combustibles (Alvarado-Flores, 2017).

No obstante, estos materiales presentan un aumento de la resistencia a la polarización al disminuir la temperatura o incrementar las presiones parciales de los gases (Zhu et al., 2018). La incorporación de nanopartículas metálicas catalizadoras ha demostrado mejorar la resistencia de los electrodos y la oxidación del hidrógeno. Entre los métodos empleados para obtención de estas partículas se destaca la exsolución, ya que las partículas pueden regenerarse a través de reacciones de óxido-reducción y tienden a incluirse en la superficie, lo cual evitaría su aglomeración (Madsen et al., 2007). El efecto de la polarización en el proceso de exsolución de nanopartículas no se encuentra ampliamente estudiado.

El objetivo de este trabajo es preparar y pre-caracterizar electrodos de $Sr_{0,93}Ti_{0,3}(Fe_{0,63}Ni_{0,07})O_{3-\delta}$ (STFN93) con la finalidad de conocer la influencia de la polarización en su respuesta electroquímica. Los métodos utilizados consisten en microscopía electrónica de barrido y de transmisión con espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Como contraelectrodo se empleó $SrTi_{0,3}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ sinterizado por reacción de estado sólido (STF-SSR).

Materiales y métodos

Los electrolitos de las celdas tipo SOFC estudiadas se prepararon a partir de polvo comercial de $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{3-\delta}$ (LSGM). Este se prensó en seco en forma de pastillas de 1,4 cm, las cuales fueron tratadas térmicamente a $1450^{\circ}C$ durante 6 horas. El proceso de sinterizado redujo el diámetro de las pastillas a, aproximadamente, 1,1 cm (figura 1).



Figura 1. Pastillas de LSGM prensadas y tratadas térmicamente.

5 % en peso, polivinilpirrolidona (PVP) 2,5 % en peso, alfa-terpineol (α -T) 70 % en peso y alcohol isopropílico. Luego, las pastillas se trataron térmicamente a $1450^{\circ}C$ por un lapso de 6 horas.

Para la deposición de los electrodos de STFN93 se utilizó la misma técnica que la descrita para la conformación de la capa protectora de LDC. Finalmente, las celdas se trataron a $1000^{\circ}C$ durante 1,5 horas. Para caracterizar el material del electrodo se constituyó una celda simétrica de STFN93. Asimismo, se fabricó una celda simétrica con electrodos de STF-SSR mediante el mismo procedimiento que la celda simétrica de STFN93. Se estudió una tercera celda con electrodo de trabajo de STFN93 y contraelectrodo de STF-SSR.

Las muestras se observaron con dos microscopios electrónicos de barrido, modelos FEI Inspect S50 y ZEISS Crossbeam 340 y un microscopio electrónico de transmisión marca FEI modelo

Tecnai F20. Mediante el estudio de las microscopías y la asistencia de EDS se diferenci3 entre el electrodo de STF93, la capa protectora de LDC y el electrolito de LSGM y se observ3 el efecto de la reducci3n en el electrodo de STF93. Para esto, se analiz3 el material sin cambios, luego de una reducci3n a 750°C en atm3sfera de 10 % H₂/87 % Ar/3 % H₂O durante 4 horas y posterior a una reoxidaci3n a 750°C en aire durante lapsos de 1 y 60 horas. Se realizaron an3lisis puntuales de EDS para la determinaci3n de la composici3n qu3mica de las muestras. Mediante espectroscopia de impedancia electroqu3mica (EIS) se estudiaron las tres celdas descritas, a distintas temperaturas, en aire y en una atm3sfera reductora de 50 % H₂/47 % Ar/ 3% H₂O. Se aplicaron diferentes niveles de potencial an3dicos (entre 200 y 600 mV) para estudiar el efecto de la polarizaci3n sobre los electrodos. Todos los espectros fueron medidos en potencial de circuito abierto, despu3s de someter las celdas durante 30 minutos al potencial indicado.

Resultados

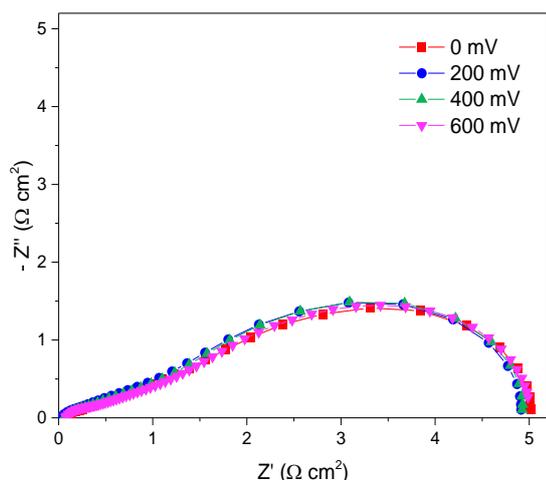


Figura 2. Diagrama de Nyquist de la impedancia de la celda simétrica con electrodos de STF-SSR para diferentes potenciales de polarización en atm3sfera 50 % H₂/47 % Ar/3 % H₂O a 700°C.

En la figura 2 se observan los espectros de impedancia de la celda simétrica con electrodos de STF-SSR despu3s de polarizarla durante 30 minutos a los niveles de tensi3n indicados. Se observa que la impedancia permanece inalterada tras ser sometida a una diferencia de potencial. A 700°C, la resistencia de polarizaci3n de la celda es, aproximadamente, 1,5 Ω cm² en aire y 5 Ω cm² en 50 % H₂/47 % Ar/3 % H₂O. Estas resistencias son de dos a tres veces mayores que las registradas para los electrodos de STF93, lo cual dificulta el uso del STF-SSR como contraelectrodo para estudiar los procesos que ocurren en los electrodos de STF93 al someterse a diferencias de potencial y atm3sferas reductoras.

En la figura 3 se observa una micrografía SEM en la cual se diferencian claramente el electrolito de LSGM, la capa protectora de LDC y el electrodo de STF93. Se puede apreciar que el electrolito es denso, para impedir la difusi3n de los gases, mientras que el electrodo es poroso, para aumentar el área reactiva, esto está de acuerdo con lo planteado por la bibliografía (O'Hayre et al., 2009). La composici3n de los materiales identificados se confirmó mediante EDS.

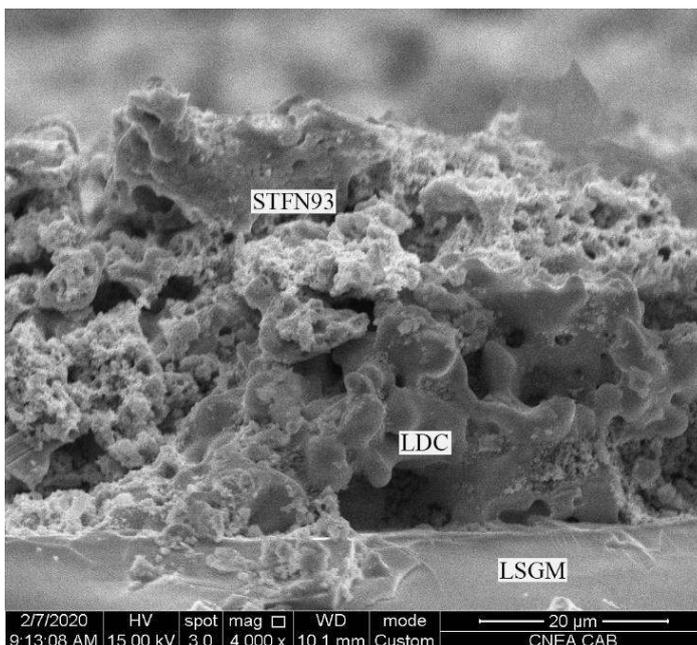


Figura 3. Micrografía SEM en la que se diferencian el electrolito de LSGM, el electrodo de STF93 y la capa protectora de LDC.

Los espectros de impedancia de las celdas a 700°C en aire y en atm3sfera reductora se muestran en la figura 4. Se puede observar que la resistencia de polarizaci3n es mayor como ánodo (en atm3sfera reductora) que como cátodo en estos materiales. A su vez, el cambio en el comportamiento de los electrodos de STF93 al funcionar como ánodo en atm3sfera reductora indica una

modificación en la velocidad de los procesos y reacciones. Este cambio resulta menos evidente en el caso de la celda asimétrica STF93 - STF-SSR, en esta configuración es posible que el electrodo de STF-SSR enmascare la respuesta del electrodo de STF93. En todos los casos se puede aproximar la curva de impedancia de la celda no simétrica con electrodo de trabajo de STF93 y contraelectrodo de STF-SSR como la semisuma de las curvas de impedancia de las celdas simétricas.

Asimismo, se observa que el electrodo de STF-SSR es la principal contribución a la curva de impedancia en el caso de la celda asimétrica, lo cual dificulta el estudio de los cambios que ocurren en el electrodo de STF93 al ser reducido y sometido a diferencias de potencial. En la figura 5 se observa el efecto de la polarización en la impedancia de la celda con electrodo STF93 y contraelectrodo de STF-SSR. Asumiendo que el STF-SSR permanece estable, debido a lo evidenciado en la figura 2, es posible suponer que el electrodo de STF93 se degrada al estar sometido a un potencial anódico en una atmósfera reductora, aumentando la impedancia de la celda.

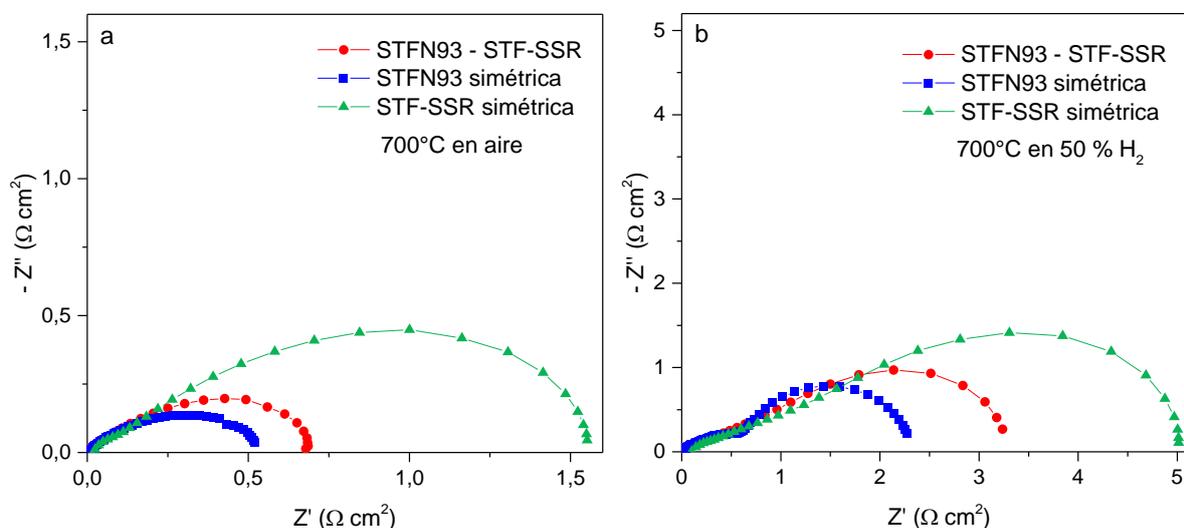


Figura 4. Diagrama de Nyquist de la impedancia de las celdas ensayadas en (a) aire y (b) 50 % H₂/47 % Ar/3 % H₂O a 700°C.

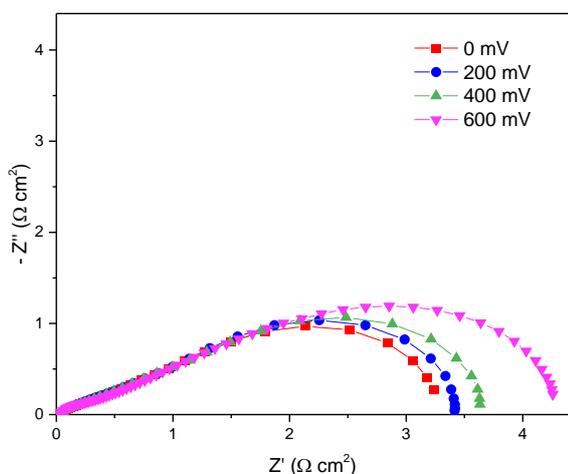


Figura 5. Diagrama de Nyquist de la impedancia de la celda con electrodos de STF93 y STF-SSR para diferentes potenciales de polarización en atmósfera 50 % H₂/47 % Ar/3 % H₂O a 700°C.

Dadas las diferencias en la forma del espectro de impedancia de la celda simétrica con electrodos de STF93 medidos en aire y en una atmósfera con alto contenido de hidrógeno, que se observan en la figura 4, resulta de interés estudiar el efecto de la reducción en este material.

Micrografías SEM y TEM del polvo de STF93 sin cambios, reducido durante 4 horas en atmósfera de 10 % H₂/87 % Ar/3 % H₂O a 750°C y reoxidado durante 1 hora y 60 horas en aire a 750°C se muestran en la figura 6. Inicialmente, se observa la estructura de la perovskita que conforma el electrodo (fig. 6 a). Al ser reducido, se pueden apreciar partículas del orden de los 15 nm de diámetro, principalmente situadas en los bordes de grano (fig. 6 b). El análisis mediante EDS de estas partículas indicó que están compuestas

mayoritariamente de hierro y níquel, las cuales pueden ser el producto de un proceso de exsolución, mientras que análisis de la matriz mostró una composición de estroncio, titanio y hierro. Posterior a la reoxidación en aire durante 60 horas a 750°C estas partículas ya no se observan en la superficie (fig. 6 c), pero, sí se presentan resquebrajamientos a lo largo de algunos bordes de grano. El análisis mediante EDS en distintos puntos de la muestra indicó una composición de estroncio, titanio, hierro y níquel, por lo que, se supone, el níquel reingresa a la matriz del material. En la figura 6 d se muestra una micrografía TEM de la muestra de STF93 reducida durante 4 horas en atmósfera de 10 % H₂/87 % Ar/3 % H₂O a 750°C y reoxidada durante 1 hora en aire a 750°C. En este caso, se observa que, luego de un menor tiempo de reoxidación, las partículas permanecen en la superficie, con un diámetro aproximado de 60 nm. Se estudiaron los perfiles EDS de los puntos d' y d'', indicando en el punto d' presencia, principalmente, de hierro y níquel, y en el punto d'', de estroncio, titanio y hierro. Esto permite confirmar que las partículas persisten sobre una matriz de perovskita de estroncio-titanio-hierro.

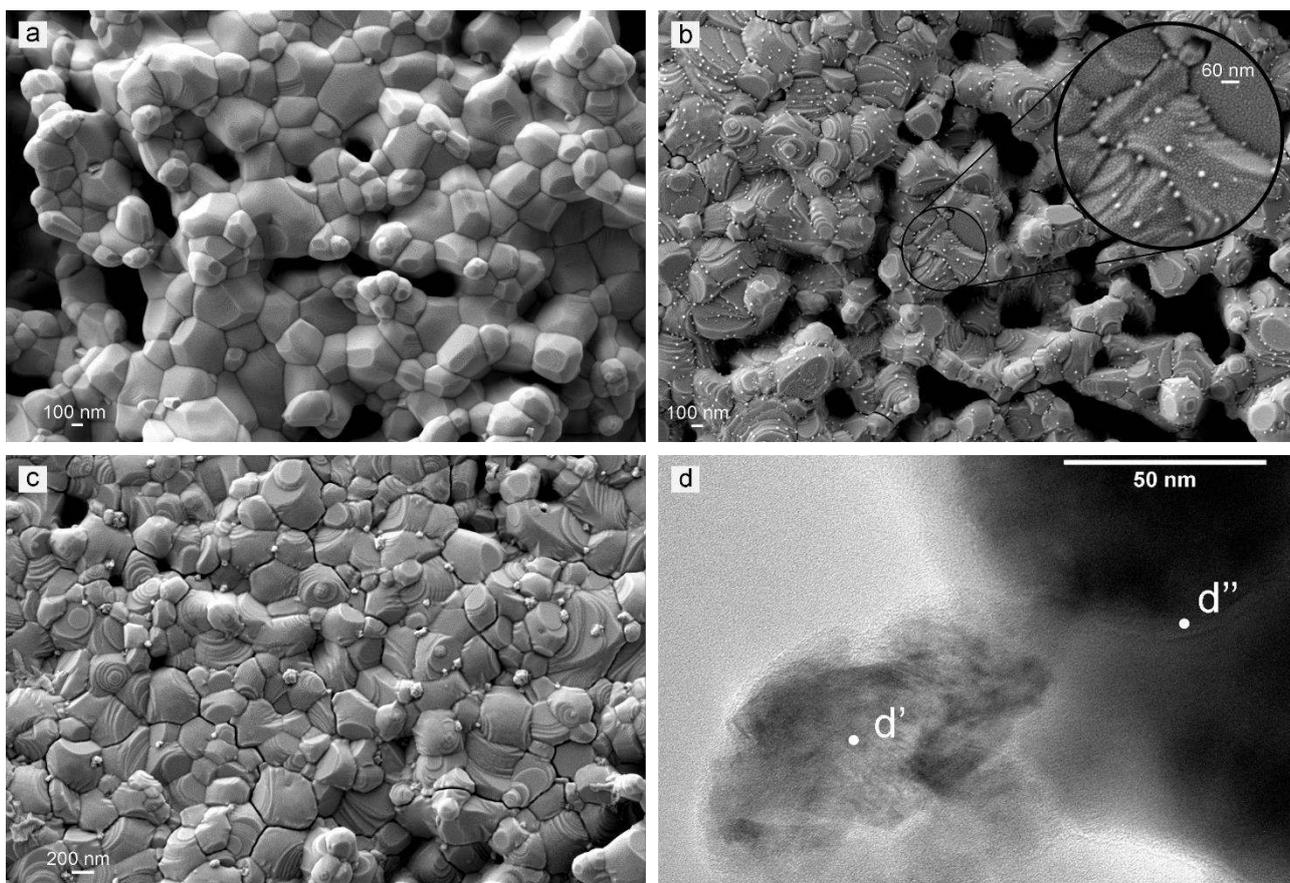


Figura 6. Micrografías de polvo de STF93 compactado (a) sin cambios; (b) reducido durante 4 horas en atmósfera de 10 % H₂/87 % Ar/3 % H₂O a 750°C; (c) reoxidado durante 60 horas en aire a 750°C tomadas mediante SEM y (d) reducido durante 4 horas en atmósfera de 10 % H₂/87 % Ar/3 % H₂O a 750°C y reoxidado durante 1 hora en aire a 750°C tomada con TEM. Los puntos d' y d'' fueron estudiados mediante EDS.

Conclusiones

El estudio mediante EIS de una celda simétrica con electrodos de STF-SSR evidenció que este material permanece estable en atmósferas reductoras y ante la aplicación de diferentes niveles de polarización anódica, por lo que cumple, en parte, con las condiciones requeridas para ser utilizado como contraelectrodo en la evaluación del STF93 como electrodo de trabajo en celdas de combustible tipo SOFC. Sin embargo, presentó una impedancia superior a la obtenida para una celda simétrica con electrodos de STF93 ensayada en igualdad de condiciones, lo cual puede dificultar el estudio de la influencia de la polarización en una celda con contraelectrodo de STF-SSR y electrodo de trabajo de STF93.

El análisis del STF93 realizado mediante microscopía electrónica demostró que este material sufre un proceso de exsolución de partículas de hierro-níquel cuando se lo expone a atmósferas reductoras y altas temperaturas. A su vez, al someterlo a un proceso de reoxidación, se observó que estas partículas son reabsorbidas por el material. Este resultado reviste especial importancia ya que implica una reversibilidad en el proceso de exsolución y posibilidad de reutilización de la celda.

Referencias

Alvarado-Flores, J. & Ávalos-Rodríguez, L. (2013). Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Revista Mexicana de Física*, 59(1), 66-87.

Alvarado-Flores, J. (2017). Análisis de la estructura perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 56(2), 73-82. doi: 10.1016/j.bsecv.2016.09.003

Chouhury, A., Chandra, H. & Arora, A. (2013). Application of solid oxide fuel cell technology for power generation – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 430-442. doi: 10.1016/j.rser.2012.11.031

Madsen, B. D., Kobsiriphat, W., Wang, Y., Marks, L. D., & Barnett, S. (2007). SOFC Anode Performance Enhancement through Precipitation of Nanoscale Catalysts. *The Electrochemical Society Transactions*, 7(1), 1339-1348. doi: 10.1149/1.2729237

O'Hayre, R., Cha, S. W., Colella, W., & Prinz, F. B. (2009) *Fuel cell fundamentals*. 2da ed. Nueva York: John Wiley & Sons.

Ruiz-Morales, J. C., Peña Martínez, J., Marrero López, D., Pérez Coll, D., Núñez Coello, P. F., Ballesteros Pérez, B., Canalez Vázquez, J. & Gómez Romero, P. (2006). II. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 102(4), 5-14.

Zhu, T., Troiani, H. E., Moggi, L. V., Han, M. & Barnett, S. A. (2018). Ni-Substituted $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ SOFC anodes: achieving high performance via metal alloy nanoparticle exsolution. *Joule*, 2(3), 478-496. doi: 10.1016/j.joule.2018.02.006

COMPORTAMIENTO DE LAS PROTEÍNAS PRESENTES EN MALTA DURANTE LA PRODUCCIÓN DE CERVEZA Y SU IMPACTO EN EL PRODUCTO FINAL

Santiago Bertune, Karen D'Ortona, Abril Recoaro, María Sartori, Roxana Martinet (Directora).
CIDTA (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Alimentos). Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario. Zeballos 1341, Rosario, Santa Fe, Argentina.
(mercedes.sartori@gmail.com).

Resumen

La producción de cerveza artesanal en Argentina se ha visto incrementada sustancialmente a lo largo de los últimos años. No obstante, los productores de cerveza aún no poseen una caracterización completa de la malta, siendo esta una materia prima fundamental en el proceso productivo. En trabajos anteriores se realizó la caracterización fisicoquímica de los distintos granos de maltas. Se propuso en este trabajo realizar la identificación de pesos moleculares de proteínas que componen la malta, a partir de su extracción acuosa, dado que existe una estrecha relación entre el tamaño de los grupos proteicos presentes en el grano y propiedades como la turbidez y la formación y estabilidad de la espuma en la cerveza (producto final). Se realizó la determinación electroforética de fracciones proteicas extraíbles del grano de malta, para distintas variedades de cebada y distintas malterías. Los resultados obtenidos muestran leves diferencias entre variedades y orígenes de maltas, o entre muestras provenientes de distintas malterías, por lo que es de esperar variaciones organolépticas o fisicoquímicas en el producto final, aun en iguales condiciones de procesamiento (macerado, hervido, fermentación y maduración).
Palabras claves: malta, proteínas, cerveza, propiedades organolépticas, electroforesis.

1. Introducción

La cerveza es una bebida compleja obtenida a partir de malta, agua, lúpulo y levadura logrando como resultado una mezcla de múltiples compuestos, como lípidos, ácidos nucleicos, polisacáridos, proteínas, iones metálicos, sólidos solubles e insolubles, pigmentos orgánicos, que interaccionan entre ellos para lograr las características finales y deseadas en el producto.

Las características y calidad final de la cerveza están determinadas por la adecuada elección y manipulación de las materias primas, así como la correcta ejecución del proceso. Dado que la malta es uno de los insumos fundamentales en la elaboración de cerveza, es importante contar con información cualitativa y cuantitativa de los elementos que la componen.

Se sabe que las proteínas, componentes fundamentales de la malta, desempeñan funciones determinantes en la elaboración de cerveza, comenzando desde el proceso de malteado donde se desarrolla la función enzimática, la cual continúa durante el macerado y la cocción, aportando el requerimiento nutritivo de aminoácidos y nitrógeno para la levadura durante la fermentación y al final se combinan consigo mismas y con otras sustancias como lípidos e hidratos de carbono para otorgar propiedades organolépticas en el producto final, como cuerpo, aroma, sabor, sensación en boca, y otras más determinantes como la turbidez, formación y estabilidad de la espuma.

Investigaciones previas han determinado que las proteínas presentes en la cerveza proceden prácticamente en su totalidad de la cebada y cebada malteada y que las porciones que incorpora la levadura son despreciables (1).

Existe una relación directa entre los tamaños moleculares de grupos proteicos presentes en el grano y algunas propiedades organolépticas del producto final, tales como formación y estabilidad de la espuma y turbidez, entendida ésta como la falta de transparencia por efecto de partículas en suspensión que evitan el paso de la luz.

Por otro lado, la espuma es un indicador de calidad en la cerveza, no sólo la capacidad de formación sino también es fundamental, la estabilidad de la misma. Esta se produce al mantener burbujas de gas, CO₂ y/o N₂ que van aumentando su área superficial dentro del seno del líquido. Mientras mayor sea la cantidad de gas disuelto, mayor será la cantidad de espuma. Durante la formación de la misma, las proteínas, utilizando su propiedad anfólica se distribuyen en la fase continua líquida, rodeando a la burbuja de gas con sus grupos apolares y manteniendo los polares hacia el medio acuoso, formando una bicapa que estabiliza la espuma e inhibe la coalescencia de los alvéolos de gas (2)(3).

Algunos estudios muestran que el rango de pesos moleculares de proteínas que componen la cerveza es relativamente estrecho: de 10 a 46 kDa (4). Dentro de este rango se encuentran Hordeínas y Albúminas principalmente. Las primeras varían en tamaños de 15 a 32. Las segundas están compuestas principalmente por proteínas Z y LTP. La proteína Z es un complejo de proteínas, con un peso molecular de 40 kDa y las LTP se dividen según su peso molecular en dos grupos, LTP1 de 9 kDa y LTP2 de 7 kDa. LTP1 y LTP2 se encuentran en grano de cebada, pero solo LTP1 se ha podido detectar en cerveza (5). Dichas proteínas parecen no tener una función directa en la formación de espuma pero están estrechamente vinculadas a la estabilidad de la misma. Muchos autores coinciden en que el rango de las proteínas que ocasionan turbidez se encuentra entre los 15 y 30 kDa (6)(7)(8)(9).

En estudios preliminares se realizó la caracterización fisicoquímica de muestras de maltas en cuanto a proteínas, cenizas, humedad, lípidos e hidratos de carbono total. Dichas muestras representaban distintas variedades genéticas, de distintos orígenes geográficos y malterías. Los ensayos arrojaron resultados similares en todas las muestras (10). En este trabajo se propuso realizar el perfil de pesos moleculares de proteínas que componen el extracto acuoso de malta a partir del análisis electroforético del mosto, el cual constituye la base del proceso artesanal de cerveza, en busca de diferenciar las materias primas.

Se pretendió finalmente, proveer al productor información acerca de las maltas disponibles en el mercado, lo cual sería una herramienta útil a la hora de la selección de la materia prima para el proceso productivo.

2. Metodología y materiales

2.1 Materiales

Se utilizaron muestras de malta base en forma de grano entero provistas por proveedores de la industria artesanal de cerveza de la localidad de Rosario. Las muestras corresponden a maltas de diferentes orígenes geográficos, distintas variedades de cebada y procesadas en distintas malterías.

La preparación de estas consistió en su molienda y estandarización y posterior macerado. Los mostos obtenidos según norma, se concentraron por vacío, utilizando una bomba Boeco R-300 y un desecador, a temperatura ambiente, luego se almacenaron en freezer para su posterior análisis.

Las muestras se identificaron como: A (cebada europea y maltería alemana), B (cebada argentina 1 y maltería argentina 1), C (cebada argentina 2 y maltería argentina 2), D (cebada europea y maltería belga) y E (cebada europea y maltería argentina 1).

2.2 Métodos

2.2.1 Macerado

Se obtuvo la extracción acuosa del grano molido y estandarizado por Método EBC 4.5.1 (11). El conjunto de la muestra molida y el agua se mantuvo a 45°C durante 30 minutos con agitación

continua (80-100 rpm) en baño termostatzado. Posteriormente se lo sometió a una rampa de temperatura aumentando 1°C por minuto hasta llegar a 70°C. Mediante test de yodo se midió la sacarificación. Finalmente se enfrió a temperatura ambiente y se filtró para la obtención del mosto.

2.2.2 Perfil de Pesos Moleculares

Se realizó la electroforesis SDS-PAGE según el método de Laemmli (1970). El gel de poliacrilamida se conformó por un gel de corrida de 0.15 g/g (pH 8,8) y un gel de apilamiento 0.12 g/g (pH 6.8). Las longitudes de resolución fueron 50 y 15 mm para gel de corrida y de apilamiento respectivamente. Se usó un equipo BioRad modelo 1653301 (Bio Rad Laboratories Inc Hercules. CA. USA.). Luego de la electroforesis los gels se tiñeron por inmersión en una solución de Coomassie Brilliant en metanol.

Como marcadores de peso molecular se utilizó PB-L productos Bio-Logicos. INDIGO Pre-stained Protein Marker. Cat. No MC01 (pesos moleculares de entre 14 y 94 kDa).

3. Resultados

Luego de realizar todas las corridas electroforéticas y el análisis correspondiente a la variedad de muestras, se seleccionó la de mejor resolución para presentar la distribución de pesos moleculares de las muestras.

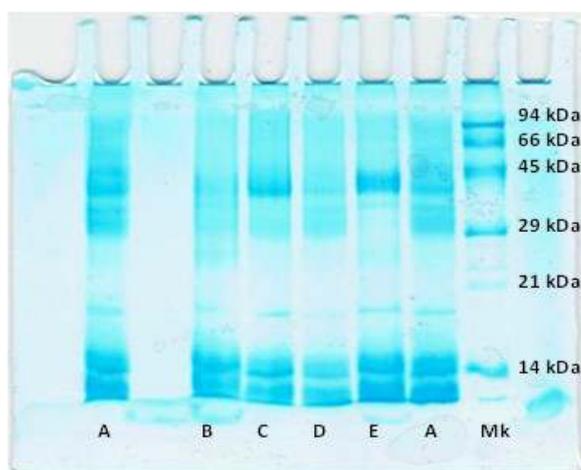


Fig.1. Perfil de pesos moleculares

Como se puede observar en la Figura 1, la muestra B presenta menor resolución de fracciones, excepto aquellas fracciones menores a 14 kDa. La muestra A, C y E evidencian la presencia de grupos proteicos de aproximadamente 40 kDa en concentraciones importantes, mientras que la mayoría presentan una pequeña fracción de 20 kDa. La muestra E a diferencia de las restantes no presenta la fracción proteica correspondiente a 29 kDa, lo que marca una diferencia en el comportamiento. Existen en todas las muestras una fracción amplia de polipéptidos con pesos moleculares próximos a los 14 kDa.

El perfil obtenido coincidió con lo informado por otros autores (4).

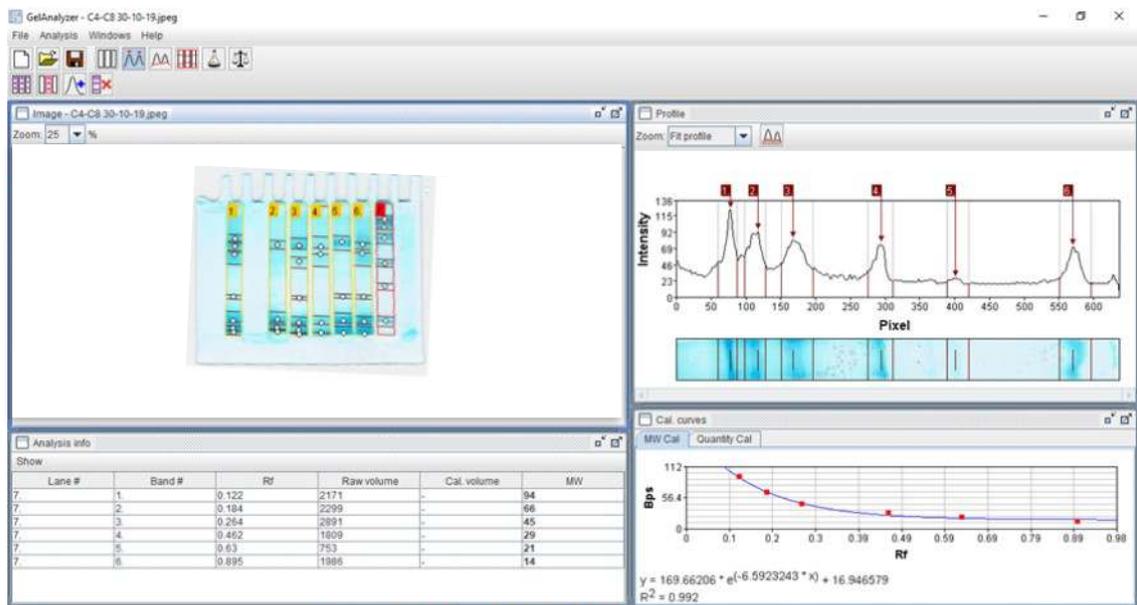


Fig.2. Análisis de corrida electroforética

En la resolución de la corrida electroforética utilizando el Software GelAnalyzer se puede ver el detalle del perfil correspondiente al marcador con los distintos frentes de avance y paralelamente se ven los perfiles de las distintas muestras explicitado en párrafos anteriores.

4. Discusión

Como se describiera en la presentación de resultados las muestras presentan pequeñas diferencias en la caracterización de fracciones proteicas. Es importante marcar que, aquellas muestras que tienen una fracción próxima a los 40 kDa y grupos de polipéptidos correspondientes a fracciones menores a 14 kDa se verán favorecidas en la formación y estabilidad de espuma en el producto final (4). Todas las muestras presentan una nítida fracción de pesos moleculares de 14 kDa. Por otra parte, fracciones proteicas de peso molecular próximo a 29 kDa pueden otorgar al producto final turbidez excesiva por lo que la muestra E se vería favorecida en este aspecto debido a su ausencia, no así la muestra A ya que es en la que más se evidencian los grupos de dicho peso molecular.

La muestra B, de origen argentino 1 y de maltería argentina 1, presenta fracciones proteicas cercanas a 14 kDa pero no contiene grupos proteicos próximos a los 40 kDa, o no se encuentran en concentraciones importantes, lo que indicaría una menor estabilidad de espuma.

5. Conclusión

Se encontraron perfiles proteicos que difieren ligeramente entre variedades y orígenes de maltas, o entre las muestras correspondientes a distintas malterías, por lo tanto, es de esperar propiedades organolépticas y fisicoquímicas distintas en la cerveza en iguales condiciones de procesamiento (macerado, hervido, fermentación y maduración). Si bien estos resultados coinciden con otros autores se propone como trabajo futuro contrastar los mismos con las características cualitativas del producto final y profundizar la investigación para encontrar variables de proceso que permitan modificar estas fracciones proteicas en función de las propiedades objetivos del producto final.

Referencias

- (1) Hejgaard J, Soerensen SB (1975) Characterization of a proteinrich beer fraction by two dimensional immunoelectrophoretic techniques. C R Trav Lab Carlsberg 40(16):187-203.
- (2) BAMFORTH, C. (2009). Beer: A Quality Perspective. Academic Press, Inc. New York Primera Edición.
- (3) Sendra, J. M. Y Carbonell, J. V. (1999). Evaluación de las propiedades nutritivas, funcionales y sanitarias de la cerveza, en comparación con otras bebidas. Instituto de Agroquímica y Tecnología de los Alimentos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (IATA/CSIC). Madrid, España.
- (4) Leiper K, Stewart G and McKeown I. Beer Polypeptides and Silica Gel. (2003) The Institute and Guild of Brewing. Vol 109. N°1, pag. 73-79.
- (5) Protein changes during malting and brewing with focus on haze and foam formation: a review- Elisabeth Steiner. Martina Gastl. Thomas Becker.
- (6) Belleau G, Dadic M (1981) Beer hazes. II. Further analyses of basic components by high-performance liquid chromatography. J Am Soc Brew Chem 39(4):142-146.
- (7) Dadic M, Belleau G (1980) Beer hazes. I. Isolation and preliminary analysis of phenolic and carbohydrate components. J Am Soc Brew Chem 38(4):154–158.
- (8) Outtrup H et al (1987) The interaction between proanthocyanidins and peptides. Proceedings Congress European Brewery Convention 21:583-590.
- (9) Nadzeyka A et al (1979) The significance of beer proteins in relationship to cold break and age-related haze formation. Brauwissenschaft 32(6):167-172.
- (10) Bertune, S., D'Ortona, K., Recoaro, A., Sartori, M., Martinet, R. (2019). Jit 2019 Caracterización fisicoquímica de maltas disponibles en el mercado para cerveceros artesanales. AJEA.
- (11) Analytical-EBC. Extract of Malt: Congress Mash 4.5.1

ESTUDIO COMPARATIVO DE ALTERACIONES EN EL ESPECTRO VIBRATORIO DE BANCO DE ENSAYO DE VIBRACIONES ROTATIVO POR FALLAS COTIDIANAS EN MÁQUINAS INDUSTRIALES

Federico Ranzato, Daniel Conte (Director), Eduardo Zorzoli (Tutor).
Grupo de Investigación en Modelos y Sistemas para la Eficiencia de las organizaciones GIMSE
Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba
Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina - Ciudad Universitaria

En este trabajo se realizó un análisis de las variaciones del espectro de vibraciones tomadas de un sistema electromecánico rotativo denominado “banco de ensayo de vibraciones rotativo” (B.E.V.R.) para diferentes variables (aceleración, velocidad y envolvente, según cada tipo de falla) en función a distintos tipos de averías que se ingresan al conjunto de forma premeditada. Para realizar dicho estudio se indujo un fallo en algún elemento del conjunto que representa el B.E.V.R. (lubricación, rodamientos, distribución de masas rotantes, alineación de ejes, sistemas de ajustes de elementos) y se estudiaron las variaciones en el espectro de vibración tomado antes y después de introducir la falla. El objetivo de este trabajo fue entender cómo se comporta y se ve modificado el espectro vibratorio del B.E.V.R. como conjunto integral (midiendo un conjunto de puntos fundamentales) luego de cada falla ingresada, trasladando después ese conocimiento a casos reales en maquinaria industrial para detectar la causa raíz de sus fallas durante el funcionamiento de los equipos. Como conclusión se pudo identificar qué tipo de cambios en el espectro vibratorio representan una determinada falla y crear una tabla con las modificaciones de los parámetros del espectro del conjunto analizado. Para poder así reconocerla e informar las medidas que se deberán tomar y evitar una posible avería en la máquina la cual pudiera dejar fuera de funcionamiento a la misma.

Introducción

El estudio del espectro de vibraciones mecánicas de una máquina, es una de las técnicas más valiosas dentro del campo del mantenimiento predictivo. El mismo consiste en “realizar mediciones periódicas de las variables elegidas, efectuar comparaciones sistemáticas y seguimiento, y determinar en función de la variación, el empeoramiento de las condiciones mecánicas producidas en el lapso transcurrido (Enrique L. Manfredini, 2007)”. [1]

Un análisis global del estado de vibraciones puede evidenciar la existencia de un desperfecto del equipo que se está estudiando y de esta forma intervenir en la máquina para evitar su avería. Para ello se debe seguir una serie de etapas en forma metódica.

El primer paso es la detección temprana de la falla. Consta en identificar, en forma precisa, una anomalía en el funcionamiento del equipo mediante un seguimiento de tendencias por un sistema de monitoreo durante su funcionamiento.

La segunda etapa consiste en el análisis de los parámetros de las mediciones realizadas, es decir, el estudio en sí del espectro de vibraciones mecánicas. Como primera instancia se debe coleccionar toda la información necesaria, identificando todos los componentes y partes de la máquina que pueden generar vibraciones. Luego, con ayuda de una herramienta de análisis (hardware y software) y una correcta formación teórica/ práctica, se deben identificar las distintas frecuencias que entran en juego en el espectro de vibraciones medido (frecuencia de giro del equipo o frecuencia principal, armónicas de la frecuencia principal, frecuencias de fallas en rodamientos, frecuencias de álabes o de engranajes, frecuencias de máquinas cercanas, etc.). Por último, se identifican las frecuencias sospechosas de fallas y se determina la severidad de las fallas.

Se puede definir la tercera etapa como la conclusión del estudio. En la cual, luego de identificar de forma precisa cada tipo de falla, se propone un conjunto de intervenciones en la máquina que pretenden evitar el deterioro, mal funcionamiento o la rotura del equipo.

Materiales y métodos

El equipo denominado B.E.V.R. consiste en una estructura cuadrada de acero compuesta por una serie de vigas soldadas, las cuales le dan rigidez. Como vínculos al suelo se disponen cuatro regatones de goma, uno en cada esquina de la estructura. Sobre la misma se vincula, mediante bulones, tuercas y arandelas, el motor eléctrico y el eje conducido. El torque del motor eléctrico es entregado al eje conducido por medio de un sistema de dos poleas y una correa, de modo que los ejes del motor y el eje conducido se disponen en paralelo. En el eje secundario (conducido) se ubican dos discos de aluminio solidarios al mismo. Los discos cuentan con una serie de agujeros en los cuales se puede colocar una masa para simular un desbalance en el eje. Dicho eje se encuentra vinculado a la estructura por medio de cuatro regatones de goma, de forma que las vibraciones no sean transmitidas a la estructura y el banco se desplace.

Se llevaron a cabo tres experiencias, análisis de vibraciones por soltura mecánica, por desbalance de masas y por desalineación de ejes. En cada una de ellas el banco sufrió una alteración lo que se reflejó en un cambio del espectro de vibraciones. Para detectar dicho cambio se tomaron mediciones del espectro de vibración en cuatro puntos característicos del banco, antes y después de realizar la modificación del mismo. El hardware utilizado para realizar las mediciones fue el equipo DSP Logger Expert de la firma SEMAPI, mientras que el software utilizado fue el programa DSP Machinery Control de la misma firma.

La selección de los puntos se realizó de la siguiente forma; punto uno en el apoyo trasero del motor eléctrico (sobre la parte superior del motor a la altura del rodamiento trasero); punto dos en el apoyo delantero del motor eléctrico (sobre la parte superior del motor a la altura del rodamiento delantero, próximo a la polea); punto tres en la caja de rodamiento delantera del eje secundario (próxima a la polea); por último el cuarto punto en la caja de rodamiento trasera del eje secundario.

Para cada punto se tomó lectura de la velocidad, aceleración y envolvente de aceleración; como así también se midieron las tres direcciones ortogonales (V-vertical, H-horizontal y A-axial). Si bien se analizaron todas las medidas realizadas, el estudio fue centrado en los puntos cuyo espectro de vibraciones se alteraba en mayor escala, siendo estos los presentados en este artículo. La variable tomada para la comparación final fue la velocidad de vibración. Es decir, la velocidad en la que oscila el punto estudiado con respecto a su posición original.

La metodología para realizar las lecturas en cada ensayo vario sensiblemente en función a las diferentes modificaciones realizadas en el banco de vibraciones características de cada uno de ellos. Para el ensayo de soltura mecánica, primero se puso en funcionamiento el banco hasta que el mismo obtuvo las condiciones de régimen normal (se esperaron 5 minutos desde la puesta en marcha) y luego se tomaron las lecturas de los cuatro puntos en orden numérico, determinando así el espectro base comparativo. En segundo lugar, se realizó el desajuste de los vínculos del motor y el eje secundario a la estructura y luego de que el equipo alcanzase el régimen de funcionamiento normal se tomaron las segundas lecturas de cada punto en el mismo orden.

En el caso de los dos ensayos restantes, desbalanceo de masas y desalineación, los pasos a seguir fueron idénticos a excepción de las modificaciones al banco. Para el desbalanceo del eje, se dispuso una masa de 12 g en una de las perforaciones del disco de aluminio trasero. Por otro lado, para el ensayo de desalineación, se elevó el apoyo delantero del eje secundario unos 7 mm (apoyo próximo a la polea).

Finalmente, cabe mencionar que al no realizarse estudios sobre rodamientos no se consideró necesario añadir un estudio termográfico en el presente documento. También se desea aclarar que previamente a tomar las medidas se realizó un balanceado de masas en eje secundario con el fin de minimizar la amplitud del espectro en la frecuencia 1x (frecuencia de rotación del eje).

Análisis de espectro con alteraciones debido a flojedades mecánicas

Existen diversos tipos de flojedades o solturas mecánicas, cada una de las cuales presentan un tipo característico de espectro vibratorio. En este caso, se realizó un desajuste de los sistemas de fijación de la caja de rodamientos del eje secundario (conducido) a la estructura base, como también los vínculos del motor eléctrico. Las vibraciones producidas por este tipo de desperfectos se evidencian principalmente en el plano radial del eje.

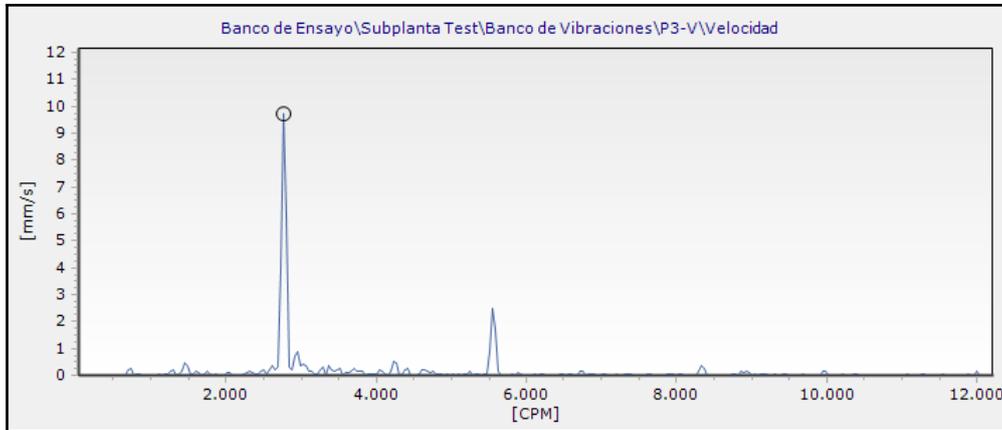


Fig. 1: Espectro de velocidad de vibración del banco sin alteraciones

En la figura 1 se puede observar el espectro vibracional del B.E.V.R. sin alteraciones. El mismo se denominó “espectro base comparativo”. Los resultados de las mediciones mostraron un pico en la velocidad medida sobre la frecuencia de velocidad de giro del eje conducido (frecuencia principal igual a 2800 RPM o CPM).

En el estudio de vibraciones por solturas mecánicas, el plano radial representa el plano en el cual las alteraciones en el espectro vibratorio fueron más significativas.

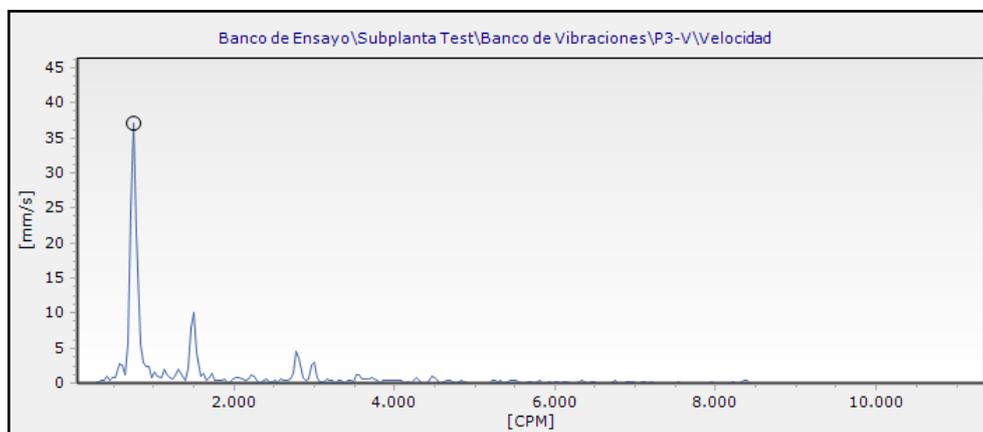


Fig. 2: Espectro de velocidad de vibración del banco con soltura mecánica

La segunda figura caracteriza la variación del espectro de vibraciones luego de realizar las alteraciones en el banco.

La presencia de solturas mecánicas se hace evidente en los picos, que se observan en la figura, para las frecuencias 0.25x y 0.5x (un cuarto y un medio de la frecuencia principal).

Análisis de espectro con alteraciones debido a desbalanceo de masas

Una distribución de masas irregular en un eje que rota sobre su recta generatriz, genera una fuerza de excitación radial que deforma al eje trasladándose a los apoyos del mismo (caja de rodamientos o cojinetes). Debido a que dicha fuerza se aplica sobre el plano transversal del eje, se observa una alteración en las vibraciones principalmente sobre el plano radial.

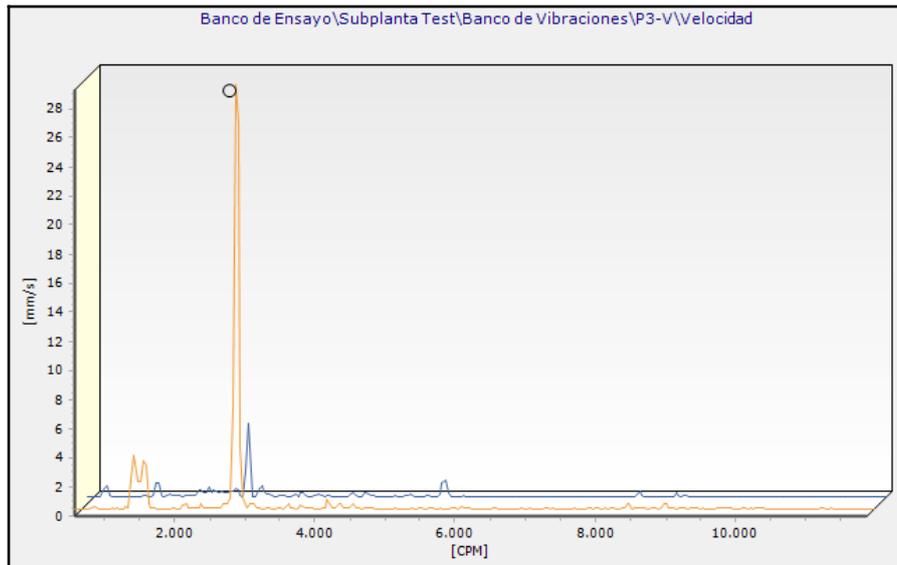


Fig. 3: Espectro de velocidad de vibración del banco con y sin desbalanceo de masa.

La línea azul representa el espectro de vibraciones del banco sin alteración, es decir, el espectro base de comparativo para la experiencia dos. Por otra parte, la curva naranja del gráfico representa el espectro de vibraciones luego de realizar el desbalanceo de masas en el eje secundario.

Análisis de espectro con alteraciones debido a desalineación de ejes

Una alineación incorrecta entre el eje motriz y el eje conducido ocasionará una modificación en los espectros vibratorios del eje conducido. Las vibraciones en este caso se logran evidenciar en el plano axial y en el plano radial.

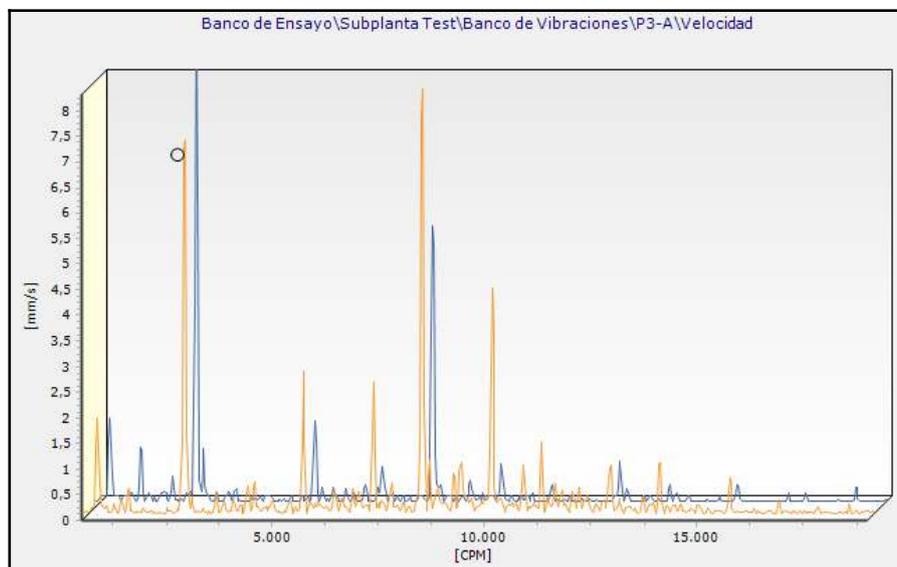


Fig. 4: Espectro de velocidad de vibración del banco con y sin desalineación (plano axial).

En el estudio del plano axial (ver figura cuatro), se observa un decremento de la velocidad de vibración en la frecuencia principal del sistema (1x). Mientras que en sus armónicas 2x, 2.5x, 3x y 3.5x se identifica un aumento considerable en la amplitud de la velocidad de vibración. Al igual que el ensayo anterior, la curva azul representa el espectro base comparativo y la curva naranja represente el sistema luego de llevar a cabo la desalineación de los ejes.

El plano radial se ve representado por los resultados expuestos en la figura cinco, donde las referencias de colores para las curvas se mantienen. Se puede ver un incremento de la amplitud de vibración solamente en la frecuencia 1x.

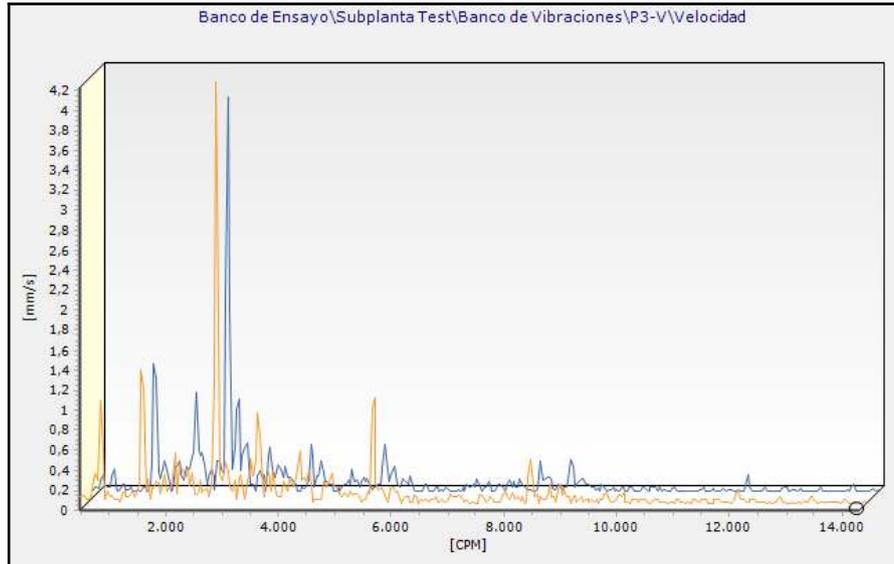


Fig. 5: Espectro de velocidad de vibración del banco con y sin desalineación (plano radial).

Discusión

Para comenzar con esta sección es necesario mencionar que si bien el balanceo redujo la amplitud en la frecuencia principal (1x), no logró reducirla a un valor cercano a cero. Esto se sabe debido a experiencias previas realizadas en el B.E.V.R. antes de realizar el balanceo del mismo. Comparando ambas mediciones se observó una reducción de un 50% en la amplitud del espectro en la frecuencia 1x. Se deduce que para disminuir aún más dicha amplitud sería necesario trabajar sobre otros aspectos del banco. Por ejemplo, se podrían mencionar las siguientes modificaciones, una óptima aislación del motor eléctrico fijado a la misma estructura del eje secundario y una mejor alineación de las poleas que transmiten el momento torsor mediante la correa dentada.

El espectro vibratorio debido a flojedades mecánicas se caracteriza normalmente por la presencia de armónicos (curvas de vibración con frecuencias múltiplos de la principal 2x, 3x, 4x, etc). Los resultados de las mediciones realizadas no reflejaron dicho caso sino que la amplitud de las vibraciones para la frecuencia principal se vieron disminuidas y solo se detectó un aumento de amplitud en las frecuencias 0,25x y 0.5x. Para el análisis de los resultados, se debe tener en cuenta que en el caso de las máquinas conducidas por correas, como el caso presentado, las correas amortiguan los armónicos generándose una amplitud considerable únicamente en la frecuencia principal. De este modo, se concluye que la amplitud en 1x y en frecuencias superiores se vio reducida debido al amortiguamiento producido por la transmisión por poleas y correa.

En comparación con el resto de las direcciones analizadas (horizontal y axial), se puede resumir que las alteraciones debido a flojedades mecánicas se representaron más claramente en el plano radial del cojinete y en dirección vertical.

En el segundo ensayo, alteración del espectro debido a desbalanceo de masas, el aumento del 500% de la amplitud en la frecuencia principal obtenido es el símbolo característico de dicha experiencia. Mientras que para las armónicas 1,5x y 2x no se observa ningún aumento. Por otro lado, se observó un aumento no esperado del 100% para la frecuencia 0,5x. Dicho resultado no es usual en las alteraciones debido a desbalances de masa. Surge entonces el interrogante si la perturbación fue generada por otro desperfecto o si existen casos en los que este fenómeno se dé debido a un eje no balanceado. Debiéndose realizar más estudios a futuro para poder afirmar o negar este hecho.

En conclusión, los resultados definen entonces un espectro de vibraciones con una amplitud fuera de lo normal en la frecuencia principal con armónicos relativamente pequeños o no existentes y una alteración en la amplitud de frecuencia 0,5x.

En el ensayo de vibraciones debido a desalineación se analizaron los resultados de los planos axial y radial, como se mencionó anteriormente. En ambos planos los resultados obtenidos coincidieron con los esperados según la bibliografía consultada. [2]

En el plano axial, los resultados arrojaron un decremento del 27% de la amplitud en la frecuencia principal. A su vez, se obtuvo un aumento entre un 50% y 200% en las armónicas 2x, 2.5x, 3x, 3,5x, 4x y 4,5x. Mientras que para la frecuencia 0,5x la amplitud se vio un incremento de un 50%. Este tipo de espectros en donde las alteraciones en frecuencias del 2x a 10x son mayores que en 1x y 0.5x son características de desalineaciones angulares severas.

En el plano radial, se midió un aumento de aproximadamente 10% únicamente en la frecuencia principal. El resto del espectro de vibraciones se mantiene casi constante.

Los resultados expusieron una preponderancia en el aumento de las vibraciones para el plano axial en comparación al plano radial. Es decir, para el caso de desalineación de ejes, la alteración del espectro de vibraciones será mayor en las lecturas realizadas sobre el plano axial del eje (el acelerómetro se encuentra en paralelo con la generatriz del eje).

En resumen de lo anteriormente tratado, se elaboró un cuadro en el cual se exponen de forma clara las interpretaciones y los conceptos obtenidos a partir de las experiencias tratadas y de los resultados experimentales.

Tabla 1 : evolución del espectro de vibraciones según cada alteración

	TIPO DE ALTERACION DEL B.E.V.R.		
	Flojedad mecánica	Desbalance de masas	Desalineación de ejes
Frecuencias principal	Disminución de amplitud	Aumento considerable de la amplitud	Gran aumento de la amplitud
Armónicas (0,5x a 5x)	Aumento de amplitud	Aumento casi imperceptible	Aumento de la amplitud
Plano de estudio	Radial	Radial	Axial - Radial
Dirección del sensor	Vertical	Vertical	Axial - Vertical

Conclusiones

A modo de conclusión se puede afirmar que para el estudio de flojedades mecánicas, desbalances de masas y desalineación de ejes, será de vital relevancia el análisis de la evolución del espectro de vibraciones en la máquina a estudiar. Para ello el analista deberá contar con mediciones periódicas del comportamiento de la máquina durante su funcionamiento. De forma tal que pueda advertir cualquier tipo de cambio en la misma.

Se puede aseverar también que, el analista deberá estudiar principalmente las modificaciones en amplitud del espectro de vibraciones tanto en la frecuencia principal como en sus armónicas (por lo menos hasta 5x). Esto se debe a que los fenómenos estudiados se presentan solo en bajas frecuencias de vibración.

Por otro lado, será necesario conocer el tipo de vínculo entre el eje motriz y el eje secundario, ya que el mismo influirá sobre el tipo de variaciones en el espectro medido (acople mecánico, acople por correas, acople por engranajes, etc).

Referencias

- [1] Manfredini, E. L. (2007). *Mantenimiento Predictivo Basado en Análisis de Vibratorio*.
 [2] Saavedra G.P. *Manual Análisis de Vibraciones categoría I*, ISO 18436-2 Buenos Aires, CNEA ENDE Instituto Sábado, 2008.

ANÁLISIS DE PREFACTIBILIDAD DE UN PARQUE EÓLICO ORIENTADO A LA PRODUCCIÓN CONJUNTA DE ENERGÍA ELÉCTRICA E HIDRÓGENO VERDE

Autor: Tomás M. Colacilli

Tutor: Dr. Ing. Eldo J. Lucioni

Contacto: tomas.colacilli@gmail.com

Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Villa María
Avda. Universidad 450 – (5900) Villa María (Córdoba).

1 Resumen

En los últimos años, la actividad de investigación y desarrollo del sector energético se orienta siguiendo preferencialmente dos tendencias de carácter mundial: la producción de energía eléctrica a partir de fuentes renovables y el almacenamiento de esa energía en momentos de baja demanda. La producción y almacenamiento de hidrógeno a partir de energía eléctrica proveniente de un parque eólico instalado -en cercanías o parcialmente dentro- del litoral marítimo, provee una solución al problema del almacenamiento. La reconversión de hidrógeno a electricidad se efectúa con celdas de combustible, más conocidas como “celdas de hidrógeno”.

Este trabajo pretende analizar la prefactibilidad, en términos energéticos y económicos, de dicho parque eólico. Para ello se han abordado los siguientes temas: El proceso de reutilización de este remanente de energía; comparaciones con otras instalaciones proveedoras de energía eléctrica; un posible sitio de instalación; una posible distribución de los elementos que lo componen; aumento de la eficiencia energética del parque; una primera estimación de los dispositivos, infraestructura e inversiones necesarias e ingresos anuales debidos a la implementación de dichas técnicas.

Los resultados que arroja el análisis son positivos, mostrando mejoras considerables en la eficiencia y rentables desde un punto de vista económico.

2 Introducción

Si bien el medio ambiente nos provee una amplia variedad de formas de energía inagotables, el problema reside en la imposibilidad de controlar la variedad y magnitud disponible de esas energías en un determinado momento. Más concretamente, en el caso de la energía eólica, la velocidad del viento es un factor incontrolable cuyo rango de variación puede estimarse, pero tiene las características propias de la incertidumbre de las predicciones climáticas. En este documento se propone transformar el excedente energético en hidrógeno gaseoso, almacenarlo y, luego, cuando la demanda se incrementa, reconvertirlo en energía eléctrica.

La solución propuesta implica la construcción de un parque eólico ubicado en la Patagonia argentina, más precisamente en la zona entre Caleta Olivia y Puerto Deseado, debido a sus favorables condiciones naturales y ubicación geográfica. Los aerogeneradores eólicos deberán instalarse aguas adentro o en cercanías a la costa marítima, sitios donde la velocidad del viento suele ser máxima. Por otro lado, se analizará la ubicación más conveniente de los electrolizadores. En momentos de excedente de producción, se efectúa la producción de hidrógeno mediante el proceso de electrólisis. Posteriormente, el hidrógeno almacenado se vuelve a convertir en energía eléctrica con el uso de celdas de combustible cuyo producto final vuelve a ser agua.

3 Marco teórico

3.1 Hidrógeno

El hidrógeno reacciona con varios elementos; para separarlo hace falta una determinada cantidad de energía. Se lo clasifica dependiendo de cómo se obtiene y cuanto se contamina para ello:

- Hidrógeno gris (método más contaminante, se produce a partir de combustibles fósiles, principalmente Metano)
- Hidrógeno azul (menos contaminante que el anterior, debido a un proceso de “atrapado de carbono”, pero se sigue produciendo a partir de combustibles fósiles),

- Hidrógeno verde (no generación de pasivos ambientales, optimización del bucle económico y ecológico del proceso. Producido por electrólisis y con electricidad renovable).

3.2 Electrólisis del agua

La electrólisis es un proceso en el cual se utiliza energía eléctrica para inducir una reacción química no espontánea. Su función es separar la molécula de una determinada sustancia en sus componentes elementales. En el caso del agua, la energía necesaria para descomponerla en H₂ y O es de 474,4 KJ/mol [1].

3.3 Electrolizadores

Los electrolizadores son dispositivos encargados de realizar el proceso de electrólisis. Su función es inducir una corriente eléctrica a un caudal de agua para dividirla en sus componentes elementales, hidrógeno y oxígeno. Actualmente existen dos tecnologías preponderantes [2]: electrolizadores de alcalino líquido y de membrana polimérica (PEM). Los electrolizadores alcalinos poseen una eficiencia de 85% (teórica) y 65-75% (real). Esta tecnología está disponible para ser empleada en un proyecto como el que aquí se plantea.

3.4 Celdas de combustible

Las celdas o pilas de combustible son sistemas capaces de transformar la energía química de un combustible (en este caso, hidrógeno) en energía eléctrica. Su uso es importante porque esa transformación es directa, es decir, no hace falta el paso intermedio de transformar la energía química en energía calórica y ésta en energía eléctrica por medio de una turbina. Permite alcanzar una eficiencia mayor a los sistemas de máquinas térmicas actuales. Hay varios tipos de celdas de combustible, sin embargo, lo usual es utilizar un equipo reversible. Es decir, que pueda funcionar como electrolizador y a su vez como celda de combustible. La eficiencia de reconversión a electricidad de esta tecnología es de 60-70%. La elección adecuada es una celda de combustible alcalina, debido al electrolizador mencionado anteriormente.

4 Contexto

Para determinar la prefactibilidad de este proyecto se emplean como referencia los datos de otras instalaciones existentes como parques eólicos y centrales térmicas a fin de elaborar un contexto de comparación.

En Argentina, dos casos de interés son los parques eólicos "San Jorge" y "El Mataco" [3], que fueron inicialmente desarrollados como iniciativas separadas, pero luego unificados por su propietario. Juntos tienen una capacidad de 203 MW y se requirió una inversión de U\$S 250 millones. Entre ambos utilizan 51 aerogeneradores Vestas V136/4000-4200 (cuya potencia es de entre 4 y 4,2 MW) Por otro lado, la central térmica MSU ubicada en Villa María cuenta con una potencia instalada de 250 MW. El costo de la misma ronda los U\$S 310 - 330 millones. Sin contar, además, el gasto anual de combustible [4] [5].

Una de las principales plantas termoeléctricas del país es ENEL generación costanera (área portuaria de la ciudad de Buenos Aires, contra el río de La Plata). Su potencia instalada es de 2340 MW, lo que corresponde al 5% de la demanda total del país (lo cual arrojaría una demanda total de 46800 MW). [6] [7]

5 Desarrollo

5.1 Características del parque

El estudio de prefactibilidad se va a desarrollar considerando el supuesto de un parque eólico de 210 MW de potencia instalada con 50 aerogeneradores de 4,2MW (V136-4.2 MWTM).[8]

5.2 Sitio de instalación

El lugar seleccionado para llevar a cabo la instalación del parque se encuentra comprendido entre Puerto Deseado (Santa Cruz) y Comodoro Rivadavia (Chubut) (Figura 1). Se escogió ese sitio debido a que las velocidades de viento son adecuadas, es una zona muy poco poblada, cercana al mar, facilita la reducción de la contaminación visual o auditiva. En la Figura 2 se muestra el promedio anual de velocidad de viento (tomada a 10 m de altura) en Comodoro Rivadavia correspondiente al año 2019. [9]

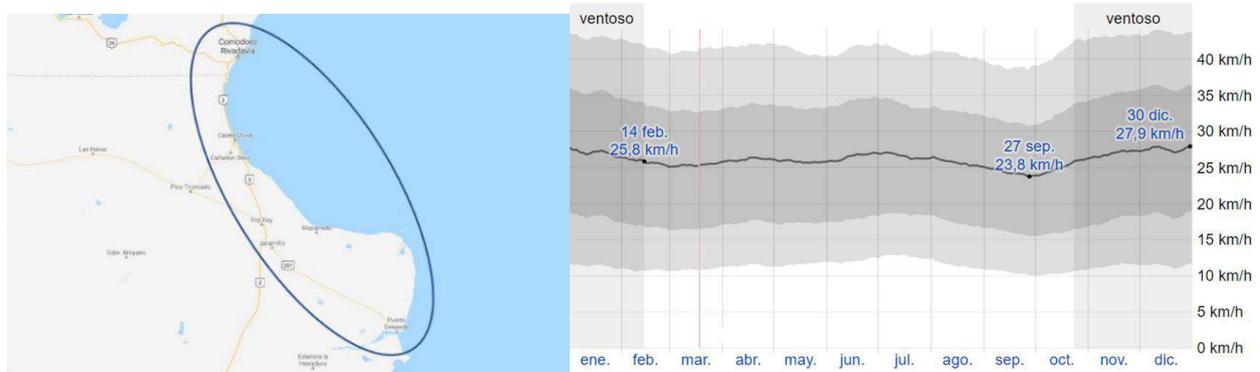


Figura 1: Posible sitio de instalación. Figura 2: Velocidad del viento en Comodoro Rivadavia. [9]

5.3 Potencia real del parque eólico

La Figura 3 indica la capacidad de producción real del aerogenerador seleccionado suponiendo una velocidad media del viento de 7 m/s (equivalente a 25,2 km/h). La producción anual por aerogenerador es de 14 GWh, lo cual representa una eficiencia del 38%.

$$\frac{14.000 \text{ MWh}}{4,2 \text{ MW} \cdot 8.760 \text{ h}} = 0,38 = 38\% \quad (1)$$

Contemplando que la velocidad del viento se ha medido a 10 m de altura y que los aerogeneradores tienen 90 m de altura, se estima una eficiencia del 40%. Por lo tanto, la potencia real del parque alcanzaría los 84 MW.

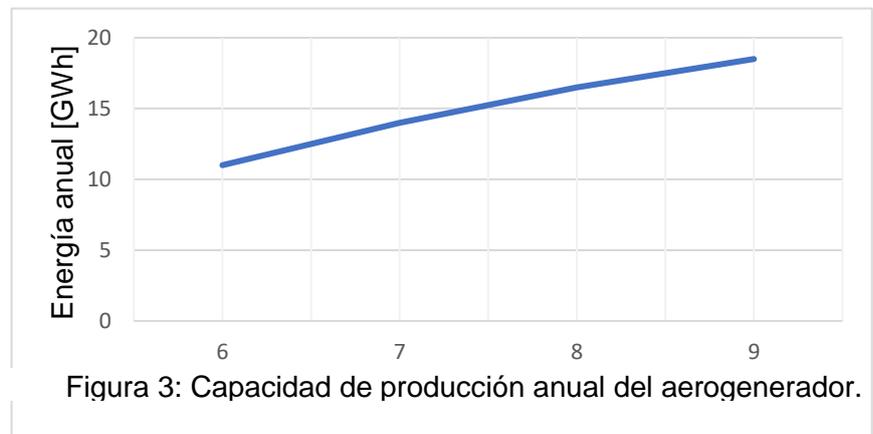
$$210 \text{ MW} \cdot 0,4 = 84 \text{ MW} \quad (2)$$


Figura 3: Capacidad de producción anual del aerogenerador.

5.4 Conversión a hidrógeno gaseoso

Como se mencionó anteriormente, un porcentaje de energía no se aprovecha debido a la baja demanda. Por ello, se supone que un 20% de la potencia del parque se destina a la producción de hidrógeno gaseoso, es decir, 16,8 MW.

$$84 \text{ MW} \cdot 0,2 = 16,8 \text{ MW} \quad (3)$$

Que expresado en energía anual (teniendo en cuenta que un año tiene 8.760 h) sería

$$16,8 \text{ MW} \cdot 8.760 \text{ h} = 147.168 \text{ MWh} \quad (4)$$

La Tabla 1 muestra las características del modelo alcalino seleccionado.

Tabla 1: Características del electrolizador. [10]

Características	Valor	Unidades
Energía consumida	4,3 – 4,65	kWh/Nm ³ H ₂
Producción de H ₂	200 – 1400	Nm ³ /h
Producción de O ₂	100 – 700	Nm ³ /h
Presión	30	Bar
Temperatura	95	°C
Peso	37.000	kg
Vida útil	15 – 20	años
Caudal de agua de alimentación	0,85	l/Nm ³ H ₂
Caudal de agua de refrigeración	80	l/Nm ³ H ₂

En el cálculo de la potencia necesaria para alimentar a un electrolizador se usa un valor medio entre 4,3 - 4,65 kWh/Nm³. Se opta por 4,5 kWh/Nm³.

$$4,5 \frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3} \cdot 1.400 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} = 6.300 \text{ kW} = 6,3 \text{ MW} \quad (5)$$

Es decir, se requiere una potencia de 6,3 MW para alimentar un electrolizador y la parte destinada a la producción de hidrógeno puede alimentar 2,66 electrolizadores; se deberán adquirir 3 electrolizadores.

$$\frac{16,8 \text{ MW}}{6,3 \text{ MW}} = 2,66 \cong 3 \quad (6)$$

$$1.400 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \cdot 8.760 \text{ h} \cdot 2,66 = 32.622.240 \text{ Nm}^3 \quad (7)$$

Esa es la capacidad de producción anual de hidrógeno gaseoso. Equivale a 2.936.000 kg. Teniendo en cuenta que 1 Nm³ tiene 3,54 kWh esto equivale a.

$$32.622.240 \text{ Nm}^3 \cdot 3,54 \frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3} = 115.482.730 \text{ kWh} = 115.482 \text{ MWh} \quad (8)$$

La cantidad de energía disponible para el período de un año será de 115.482 MWh en forma de hidrógeno gaseoso.

De acuerdo a la información de la ficha técnica, la alimentación que los electrolizadores requieren es de 0,85 l/Nm³ de agua para convertir en hidrógeno y oxígeno y 80 l/Nm³ para refrigeración. Debido a que el volumen para refrigeración es casi diez veces mayor se podría, en una futura extensión de este trabajo, continuar el desarrollo de un sistema de enfriamiento del tipo agua-agua, en el cual el refrigerante sea agua de mar. Por su parte, para el agua de alimentación podría utilizarse agua de red, lo que ayuda a aumentar la vida útil de los equipos.

5.5 Almacenamiento del hidrógeno

El hidrógeno producido debe ser almacenado hasta el momento de su uso. Actualmente, las dos tecnologías que permiten almacenar el elemento en cantidades industriales son: en forma de gas comprimido o licuado. La Tabla 2 presenta un cuadro comparativo de ambas técnicas de almacenamiento. Para este trabajo se opta por el almacenamiento en forma de gas a presión, debido a que es más fácil usar el hidrógeno en los momentos que se requiera el excedente de energía. La capacidad de almacenamiento que se requiere es proporcional a la cantidad de hidrógeno que se almacena y su presión. Se supone una presión 300 bar, valor dentro del cual la tecnología es conocida y se considera seguro. La Figura 4 muestra la relación Volumen - Presión para el almacenamiento de hidrógeno. Para definir la cantidad de gas que se pretende almacenar se establece la necesidad de disponer de una cantidad equivalente a un mes del total del hidrógeno generado anualmente. Así, se necesitaría almacenar:

$$\frac{2.936.000 \text{ kg}}{12} = 244.666 \text{ kg} \quad (9)$$

Tabla 2: Tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. [10]

Tecnología de almacenamiento	Ventajas	Desventajas
Tanque de gas comprimido	Tecnología bien entendida hasta 300 bar, puede almacenar gas hasta 700 bar, es una tecnología disponible y de bajo costo.	Almacena poca cantidad, aunque a 700 bar la densidad energética es comparable a la del hidrógeno líquido y el almacenamiento a alta presión está en desarrollo.
Tanque criogénico	Tecnología bien entendida y de buena densidad de almacenamiento.	Se requieren temperaturas muy bajas y un aislante muy potente, presenta un alto costo, se pierde parte del hidrógeno por evaporación.

Teniendo en cuenta que la capacidad a 300 bar es de $20 \text{ gH}_2/\text{l} = 50 \text{ l/kg} = 0,05 \text{ m}^3/\text{kg}$. Será necesario disponer de una capacidad de almacenamiento de 12.233 m^3 .

$$244.666 \text{ kg} \cdot 0,05 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = 12.233 \text{ m}^3 \quad (10)$$

El elevado volumen de almacenamiento requerido constituye un importante costo inicial de infraestructura. Este punto constituye otra línea de desarrollo a estudiar cuando el proyecto avance a su etapa de factibilidad. También debe

agregarse el sistema de compresión, el cual debe elevar la presión de los 30 bar (en la salida del electrolizador) hasta los 300 bar (en los tanques de almacenamiento).

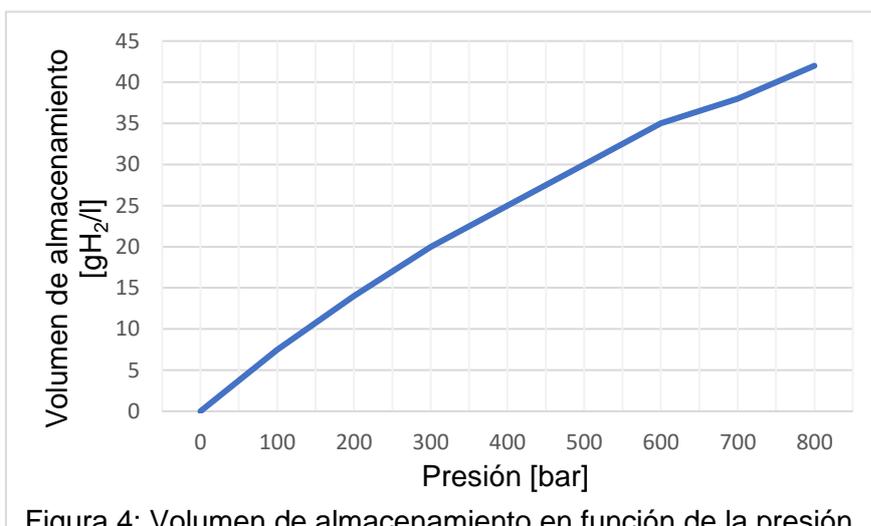


Figura 4: Volumen de almacenamiento en función de la presión.

5.6 Reconversión de hidrógeno a electricidad

Teniendo en cuenta que lo producido anualmente en forma de hidrógeno gaseoso alcanza 115.482 MWh, la energía neta de reconversión será (con una eficiencia del 60%).

$$115.482 \text{ MWh} \cdot 0,6 = 69.289 \text{ MWh} \quad (11)$$

Es decir, del total de la energía que se destinó a la producción de hidrógeno (147.168 MWh, que de otro modo hubiera sido desperdiciada) un 47% se reconvirtió en electricidad. La capacidad de producción del parque eólico es ahora un 11,77% mayor y también se puede regular la fluctuación de energía.

5.7 Aplicación referenciada a datos regionales

Se supone un consumo eléctrico anual de $3.600 \text{ kWh} = 3,6 \text{ MWh}$ anuales por vivienda (300 kWh mensuales) y 4 habitantes por cada una. Por lo tanto, la energía reconvertida del hidrógeno puede abastecer a 19.246 viviendas, lo que equivale a 76.984 habitantes.

Con respecto al costo del kWh se utiliza el cuadro tarifario (Tabla 3) de EPEC (Córdoba) vigente desde el 01/01/2020; se eligió el apartado "Casas o departamentos destinados exclusivamente a vivienda" [11]. Obteniendo un costo promedio de $7,68 \frac{\$}{\text{kWh}}$

Tabla 3: Cuadro tarifario EPEC. [11]

Suministros cuyos consumos sean mayores a 120 kWh por mes y menores o iguales a 500 kWh por mes, en la totalidad del consumo será de aplicación:	
Por cada kWh consumido (primeros 120 kWh por mes)	\$6,52
El excedente de 120 kWh por mes	\$8,45

El monto anual que representa la energía procedente de la reconversión de hidrógeno es

$$69.289.000 \text{ kWh} \cdot 7,68 \frac{\$}{\text{kWh}} = \$532.139.520 \quad (12)$$

Lo cual expresado en dólares al cambio oficial Banco Nación (compra) del 01/01/2020 (fecha desde la cual está en vigencia el cuadro tarifario utilizado) representa:

$$\$532.139.520 \cdot \frac{1\text{U}\$}{\$58} = \text{U}\$ 9.174.819 \quad (13)$$

6 Conclusión

Un estudio de estas características es la base fundamental para la etapa siguiente en la cual se encara una tarea mucho más amplia constituida por un Estudio de Factibilidad. Los valores obtenidos indican que la propuesta es viable y, simultáneamente, cierra la etapa prefactibilidad y habilita la apertura de los análisis de factibilidad donde, con el fin de obtener la mayor eficiencia en términos energéticos y económicos, se evaluarán otras alternativas o modelos de las máquinas nombradas. Cabe aclarar que aquí se omitieron los usos o el posible mercado que puede tener el oxígeno generado por los electrolizadores; el mismo podría ser comercializado para distintos fines, generando ingresos monetarios aquí no considerados.

Agradecimientos

Al Dr. Ing. Eldo José Lucioni por el tiempo dedicado, consejos y apoyo.

Al Ing. Huber Gabriel Fernández por sus aportes.

Referencias

- [1] Chang, R. (2010) Química. 10ma. Edición. Mc Graw Hill.
- [2] Priego, A. (2009) Aprovechamiento de recursos energéticos renovables no integrables en la red eléctrica. El caso de la producción de hidrógeno. Universidad de Sevilla.
<http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/30127/fichero/Cap%C3%ADtulo+3+-+Electrolizadores.pdf>
- [3] REVE (2020, 16 de julio) Eólica en Argentina, Parques eólicos con aerogeneradores de Vestas comienzan operaciones. Revista eólica y del vehículo eléctrico (REVE).
<https://www.evwind.com/2020/07/16/eolica-en-argentina-parques-eolicos-con-aerogeneradores-de-vestas-comienzan-operaciones/>
- [4] MSU (2018) Centrales y proyectos. MSU Energy. Consultado el 10 de septiembre de 2020.
<http://msuenergy.com/centrales-y-proyectos/>
- [5] Noticias gobierno de Córdoba (2018, 7 de febrero). Consultado el 5 de agosto de 2020.
<https://prensa.cba.gov.ar/gobernacion/villa-maria-inauguran-central-termica-con-la-presencia-de-macri-y-schiaretti/>
- [6] Enel. Página oficial de Enel Argentina. Consultado el 6 de septiembre de 2020.
https://www.enel.com.ar/es/enel_generacion_costanera/a201611-enel-generacion-costanera.html
- [7] Enel (2019, 28 de junio) ¿Cómo funciona Enel Generación Costanera?
https://www.youtube.com/watch?v=hjv9JE7wsgU&ab_channel=EnelArgentina
- [8] Vestas. Página oficial de Vestas. Consultado el 20 de septiembre de 2020.
https://www.vestas.com/en/products/4-mw-platform/v136-_4_2_mw
- [9] Weather Spark. Página de datos meteorológicos. Consultado el 23 de septiembre de 2020.
<https://es.weatherspark.com/y/27479/Clima-promedio-en-Comodoro-Rivadavia-Argentina-durante-todo-el-a%C3%B1o>
- [10] Martínez, D. (2017) Integración del hidrógeno electrolítico en el sector eólico como regulador energético. Escuela técnica superior de ingenieros industriales. Universidad politécnica de Madrid. Consultado el 23 de septiembre de 2020.
- [11] EPEC. Página oficial de EPEC. Consultado el 5 de octubre de 2020.
https://www.epec.com.ar/docs/cuadro-tarifario/tarifa_n1c20200101.pdf

COMPORTAMIENTO AL DESGASTE POR FRETTING DE RECUBRIMIENTOS PVD TiN POR ARCO DE PLASMA DEPOSITADOS SOBRE AISI 316L NITRURADO

Federico E. Cabana¹, Juan P. Quintana², Laura S. Vaca¹

¹Grupo de Ingeniería de Superficies, UTN-FRCU, Concepción del Uruguay, Argentina

²Instituto de Física del Plasma, CONICET-UBA, Buenos Aires, Argentina

Resumen

Los aceros inoxidable son ampliamente difundidos por sus propiedades anticorrosivas, sin embargo, exhiben pobres propiedades tribológicas. Los tratamientos superficiales buscan mejorar las prestaciones en servicio de componentes, sin modificar sus propiedades en volumen. El objetivo de este trabajo es evaluar la resistencia al desgaste por fretting, sobre AISI 316L nitrurado iónicamente y recubierto con TiN por PVD. Se analizaron las huellas de desgaste mediante microscopía óptica y se calculó el área desgastada. Se clasificaron las huellas de desgaste de acuerdo a la severidad del daño ocurrido para tiempos de ensayo de 15, 30 y 60 minutos con una carga oscilante de 5N y 11,67Hz. En tiempos de 15 minutos no se observó material de desgaste incrustado en la huella de las muestras recubiertas, mientras que para 60 minutos sí se observa en todos los recubrimientos estudiados. En todos los casos los tratamientos de superficies redujeron el área de desgaste, logrando para tiempos de 60 minutos reducir a la mitad el área desgastada al aplicar tratamientos dúplex con recubrimientos bicapa.

Introducción

El acero inoxidable austenítico AISI 316L, es muy requerido en la industria alimenticia, química, papelera, petroquímica, como también para implantes y prótesis ortopédicas por sus excelentes propiedades anticorrosivas. Sin embargo, su baja dureza y alto coeficiente de fricción limita sus prestaciones, lo que justifica la aplicación de tratamientos superficiales que prolongan su vida útil [1-3]. La nitruración iónica es un tratamiento de difusión termoquímica asistido por plasma que modifica las capas superficiales del material. Si el nitrógeno permanece en solución sin formar nitruros, se eleva la dureza superficial del material, mejorando su resistencia al desgaste, aunque no siempre se preserva su resistencia a la corrosión [4,5]. Los arcos catódicos son una técnica de deposición enmarcada dentro de la deposición física en fase vapor (PVD) que permite obtener recubrimientos densos y nanoestructurados. Los recubrimientos de nitruro de titanio (TiN) crecidos por PVD se destacan por la elevada dureza y el aumento de la resistencia al desgaste del material tratado [6]. Si la deposición se combina con implantación, polarizando los sustratos a potenciales negativos de algunos kV, el proceso se denomina deposición e implantación iónica basada en plasma (PBII&D). En este proceso, durante la aplicación del pulso, los iones son acelerados con energías del orden de los KeV. Estos, luego son implantados en el sustrato y en los intervalos entre pulsos se deposita la película. La alternancia de implantación y deposición crea una interfase difusa debido al reordenamiento atómico que contribuye a mejorar la adhesión [7]. La adhesión de estos recubrimientos cerámicos, puede ser mejorada aplicando una intercapa metálica de titanio, la cual tiene más afinidad con el metal base y el recubrimiento de TiN [8]. Los tratamientos "dúplex" consisten en la aplicación sucesiva de dos o más tratamientos superficiales, a fin de obtener propiedades que no pueden alcanzarse con una sola técnica, como recubrimientos PVD aplicados luego de la nitruración iónica [9]. El fretting es un tipo de desgaste que se produce por un movimiento oscilatorio de pequeña amplitud entre superficies que están en contacto bajo carga normal y dicho desgaste puede reducir la resistencia a la fatiga de un material, produciendo fallas que podrían poner fuera de servicio una pieza o componentes de una máquina, como podría ser en uniones remachadas [10,11].

En este trabajo se presentan los resultados de la resistencia al desgaste por fretting de recubrimientos TiN depositado por la técnica PVD a partir de un arco catódico sobre muestras de AISI 316L nitruradas iónicamente.

Metodología

Las muestras utilizadas en el trabajo fueron cortadas de una barra cilíndrica de acero inoxidable austenítico AISI 316L de (220 ± 10) HV_{0,05} de dureza. Se rectificaron y se lijaron usando lijas al agua con granulometría creciente hasta #1000. Todas las muestras fueron nitruradas por plasma en un equipo industrial de la empresa IONAR S.A, durante 20 horas, a 400 °C de temperatura, en una atmósfera de 20 % de N₂ y 80 % H₂. Se crecieron recubrimientos bicapa de Ti-TiN por medio de una descarga de arco catódico de 100A. Las probetas se ubicaron a 25 cm de un cátodo de Ti de alta pureza, a potencial flotante (muestras denominadas NDT) o polarizadas con picos de tensión de - 6 kV, a una frecuencia de 200 Hz y a 30 μs de ancho de pulso (NDTI) generando estos films mediante PBII&D. En ambos casos, las muestras fueron mantenidas a 300 °C mediante una fuente calefactora [8]. Otro grupo de muestras fue recubierto con TiN, sin intercapa de Ti (NDTS), en un equipo PVD por arco catódico de la empresa SUDOSILO S.A, a 350 °C, con las muestras polarizadas a - 250 V. La denominación de las muestras dúplex y los principales parámetros del tratamiento de deposición se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de deposición

Muestras dúplex	Potencial (kV)	Presión (Pa)	Gases	Corriente de arco (A)	Temperatura (°C)	Tiempo Ti/TiN (min)
NDTS	-0.25 DC	2	N ₂	60	350	0/20
NDT	flotante	3.10 ⁻²	N ₂	100	300	2/17
NDTI	-6 Pulsada	3.10 ⁻²	N ₂	100	300	2/17

Con el objetivo de evaluar la resistencia al desgaste se estudiaron 3 muestras de cada condición y se sometieron al ensayo de Fretting, en una máquina diseñada y construida en el Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS) de la UTN-FRCU, en ambiente de laboratorio, con carga de 5N, a 11,67 Hz de frecuencia y amplitud de desplazamiento de 84 μm, para tiempos de 15, 30 y 60 minutos por cada ensayo realizado y, como contraparte, se utilizó una bolilla de alúmina de 6 milímetros de diámetro. Se realizaron 2 ensayos por cada tiempo en las muestras seleccionadas de cada condición. Las huellas de cada muestra, así como de la contraparte, fueron observadas al MO y se calculó el área de cada una con el software FIJI ImageJ.

Debido a que el desgaste está íntimamente ligado con la estructura y dureza del sustrato, como con el espesor y la adhesión del recubrimiento, se presentan resultados previos de microdureza Vickers superficial de las probetas nitruradas y el revelado de su estructura. Además, la determinación del espesor medido mediante FIB-SEM (fuente de haz de iones focalizados incorporada a un microscopio electrónico de barrido) y de adhesión mediante scratch test a carga fija. [8]

Resultados y discusión

Las muestras nitruradas presentaron una dureza de (1000 ± 100) HV_{0,05} y una capa modificada de (10 ± 1) μm de espesor, como se muestra en la Fig. 1.



Fig.1 Micrografía óptica capa nitrurada 200x

El espesor de la capa de TiN de todos los recubrimientos fue de alrededor de $1,5 \mu\text{m}$ y la intercapa de Ti, para los recubrimientos realizados en el equipo experimental, resultó de aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$. En la Fig. 2 se presentan imágenes SEM de los espesores de los recubrimientos obtenidas por el corte con FIB.

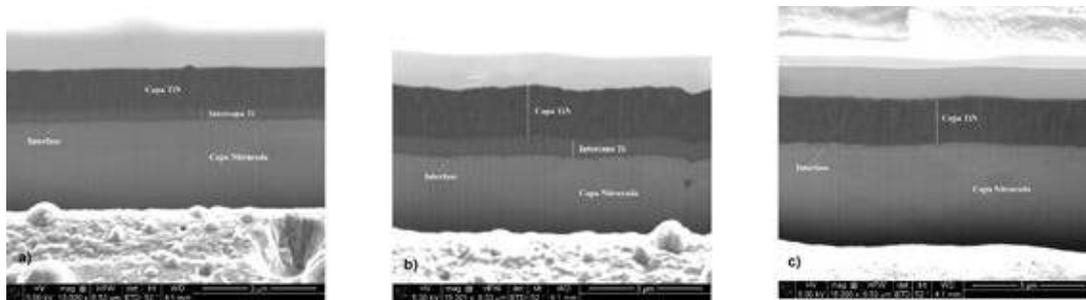


Fig.2 Imágenes SEM espesores recubrimientos: a) NDT, b) NDTI, c) NDTS

Todos los recubrimientos soportaron una carga de 20 N y presentaron fallas para 25N. Sin embargo, el tipo de falla para cada tipo de recubrimiento fue diferente, de acuerdo a la norma ASTM C1624, ya que en el caso de los NDTI la falla se corresponde con la figura de arc tensile crack (serie de arcos semicirculares con pequeños cracks), los NDT con la de recovery spallation (pequeñas delaminaciones dentro y alrededor de la huella), y los NDTs con la de gross spallation (desprendimientos de grandes zonas dentro y alrededor de la huella). El tipo de falla para cada recubrimiento se muestra en la Fig. 3. Los desprendimientos del film en amplias zonas de las muestras NDTs podría deberse a que los mismos no presentan intercapa de Ti y, se ha demostrado que su presencia favorece la adhesión ya que genera un perfil de dureza graduado entre el film y el sustrato, así como una mejora en la afinidad química [8, 12].

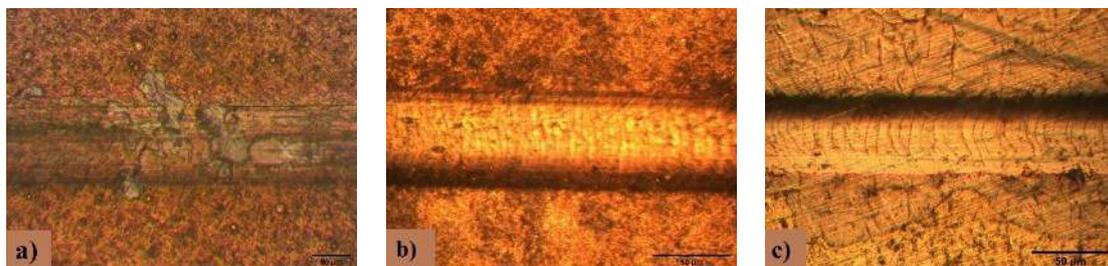


Fig. 3 Micrografías ópticas scratch test 20N, 200x: a) NDT, b) NDTI, c) NDTs

La Fig. 4 muestra las micrografías ópticas de las huellas de fretting para los distintos tiempos. Se identifican las zonas donde está presente el recubrimiento, el sustrato y el material incrustado producto del ensayo. Podemos ver que no hay material de desgaste incrustado en la huella de muestras recubiertas durante el ensayo de 15 minutos, mientras que es observado en la nitrurada y en la patrón. Por otro lado, en tiempos de ensayo de 60 minutos, se observa en todos los casos material de desgaste incrustado. En las muestras recubiertas para tiempos de 15 y 30 minutos se identifica el material base expuesto en NDT y NDTs, mientras que se sigue observando la presencia del recubrimiento en las NDTI. Esto podría ser debido a que la estructura de los recubrimientos en los que se utiliza la técnica de PBI&D genera estructuras más densas [7, 8].

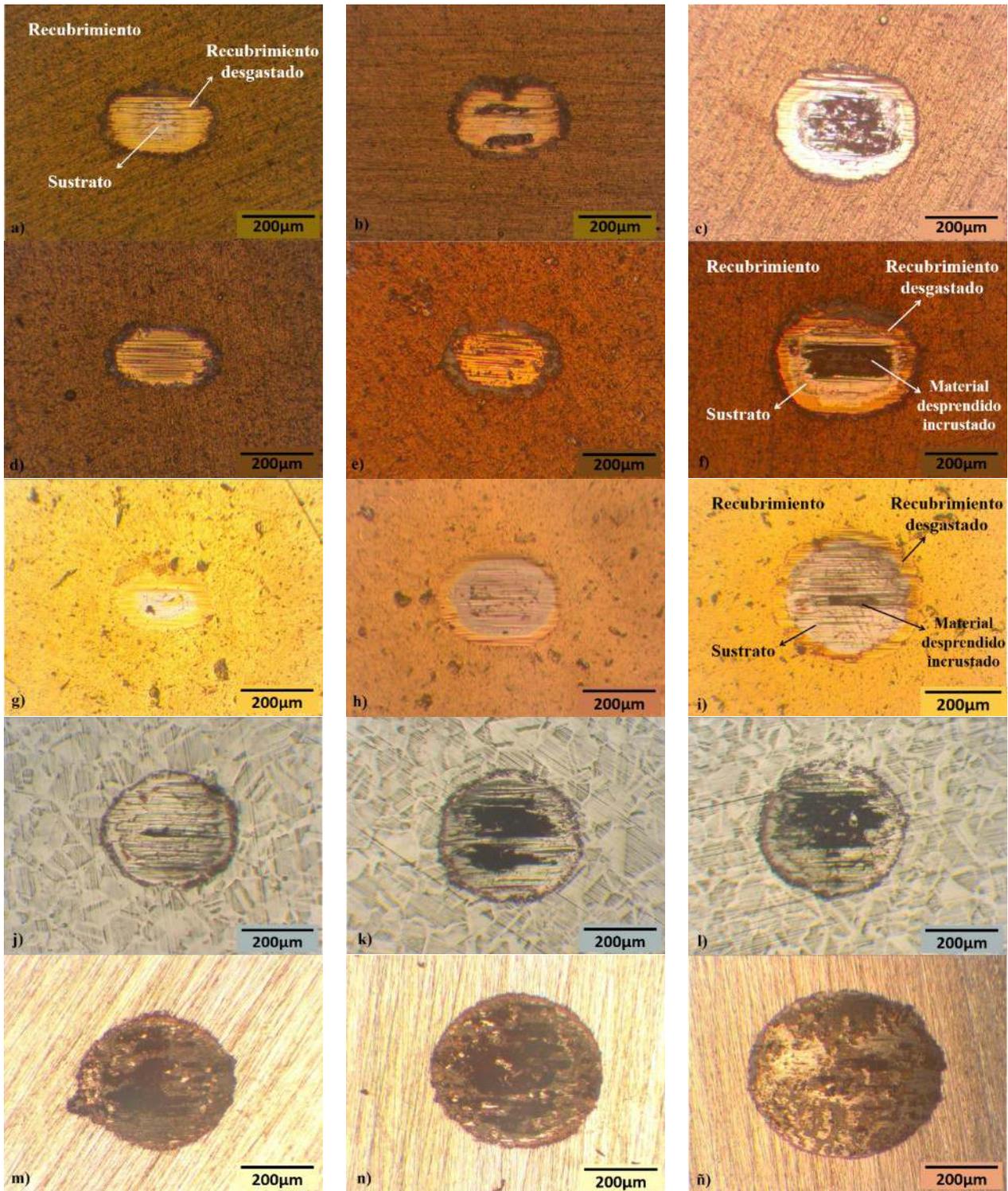


Fig. 4: Huellas de fretting NDT: a) 15 min, b) 30 min, c) 60 min; NDTI: d) 15 min, e) 30 min, f) 60min; NDTs: g) 15 min, h) 30 min, i) 60 min; Nitruadas: j) 15 min; k) 30 min, l) 60min; Patrón: m) 15 min, n) 30 min, ñ) 60 min

En la Figura 5 se presenta área desgastada las huellas de fretting, y se infiere que para tiempos de .15 y 30 minutos todos los recubrimientos presentaron un área afectada menor que para las nitruadas que, a su vez, fueron inferiores que para el blanco. Para tiempos de 15 minutos, no se observaron grandes diferencias en el área desgastada entre los distintos recubrimientos, logrando reducirla en aproximadamente un 65% respecto a las nitruadas. Para el caso más agresivo, correspondiente al tiempo de 60 minutos, los recubrimientos con intercapa de Ti (NDT y NDTI),

mostraron áreas desgastadas equivalentes, mientras que la NDTs no evidenció diferencias significativas con la nitruada, lo que se corresponde con la Fig. 4. i), que expone el sustrato nitruado. Comparando el área desgastada contra el patrón, se encontró que la relación de áreas es de un 60% en la nitruada y la NDTs, mientras que la relación de áreas con las probetas NDT y NDTI es un 43%.

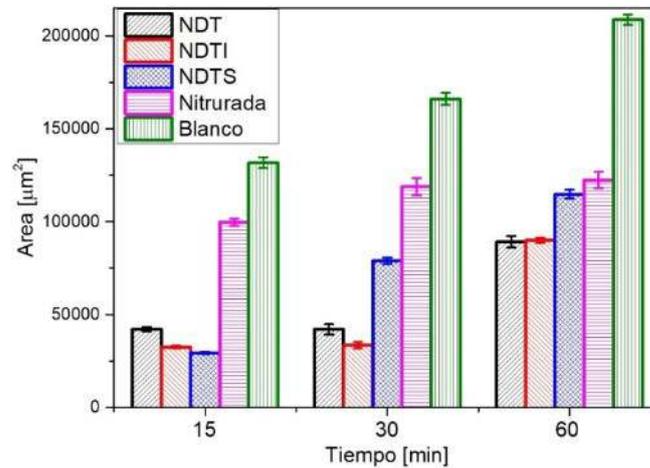


Fig. 5: Área de las huellas de fretting

Conclusión

En todos los casos, los tratamientos de superficies redujeron el área de desgaste, logrando los mejores resultados, para ensayos de 60 minutos, en los recubrimientos que poseen intercapa de Ti. En ensayos de tiempos cortos, las probetas NDTI son las únicas que no exponen el sustrato, lo que tiene estrecha relación con que en la carga crítica, al evaluar la adhesión, estas muestras solo presentaron fallas del tipo agrietamiento, sin exhibición del sustrato. Con el máximo tiempo ensayado se obtuvo una reducción a la mitad en el área desgastada al incorporar tratamientos dúplex de nitruación iónica y recubrimientos bicapa.

Para un estudio más profundo del comportamiento al desgaste por fretting, a fin de calcular el volumen desgastado, el perfil de desgaste y determinar la composición química de los materiales incrustados, se complementarán los resultados obtenidos a partir de la observación de las huellas con interferometría de luz blanca (WLI) y SEM con espectroscopia dispersiva de electrones (EDS).

Referencias

- [1] ASM Handbook Vol. 5: Surface Engineering, ASM Int. (1994).
- [2] ASM Handbook Vol 1: Properties and selection of Irons, Steels, and High-Performance Alloys, ASM Int. (1991).
- [3] A.J. Sendriks, Corrosion of Stainless Steel, Wiley & Sons, 2nd. edición (1996).
- [4] H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer and A. Ricard, Surface and Coating Technology 72 (1995), 103-111.
- [5] Linda Gil, Sonia Brühl, Lorena Jiménez, Ovidio Leon, Rafael Guevara y Marina H. Staia, Surface and Coatings Technology 201 (2006). 4424-4429.
- [6] R. L. Boxman, P.J. Martín, D. M. and Sanders, Handbook of Vacuum Arc Science and Technology, New Jersey: Noyes Publications, (1995).
- [7] Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, Edited by André Anders, John Wiley & Sons Inc., ISBN 0-471-24698-0, (2000)

- [8] Laura S. Vaca, Juan P. Quintana, Daniel Vega, Adriana Márquez, Sonia P. Brühl, Tribological and corrosion behavior of duplex coated AISI 316L using plasma-based ion implantation and deposition, *Materialstoday Communications*, Vol. 26 (2021)
- [9] T. Bell, H Dong and Y. Sun, *Tribology* 31 (1998) 127-137.
- [10] Tuckart, W., *Curso desgaste mecánico y fricción*, Y-TEC, La Plata, Buenos Aires, Argentina, 2017.
- [11] Vadiraj, A., Kamaraj, M. Characterization of fretting fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4538-4542.
- [12] L.S. Vaca, A. Márquez, S.P. Brühl, Structural and tribological properties of Ti-TiN coatings obtained with vacuum arc, *Journal of Physics Conference Series* 370 (2012), 012032.

ESTUDIO DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE MARTENSITICO AISI 420 NITRURADO Y RECUBIERTO

Alumno: Lautaro M. Sandoval⁽¹⁾

Tutores: Eugenia L. Dalibon⁽¹⁾ y Juan P. Quintana⁽²⁾

⁽¹⁾ Grupo de Ingeniería de Superficies, UTN-FRCU, Ing. Pereira 676, E3264BTD C. del Uruguay, Argentina.

⁽²⁾ Departamento de Física, FCEyN, UBA and INFIP, Conicet, Pabellón 1, 1428 Buenos Aires. e-mail: lautarosandoval2307@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo se estudió el comportamiento al desgaste y a la corrosión de un acero inoxidable AISI 420 nitrurado y recubierto con TiC y TiCN depositados mediante la técnica PVD (Physical Vapor Deposition- Deposición Física en fase Vapor) y se compararon sus resultados con muestras solo nitruradas (N).

Se observó la microestructura de la capa nitrurada mediante microscopía óptica. Se determinaron sus espesores por medio de Calotest. Se evaluó el comportamiento al desgaste y la fricción mediante ensayos de Pin on Disk (POD) con una carga de 3 N y una distancia recorrida de 500 m. Se realizaron ensayos electroquímicos en una solución de NaCl al 3,5 %. Se llevaron a cabo ensayos de adhesión de tipo Scratch Tests e Indentación Rockwell con cargas de 60, 100 y 150 kg.

Los espesores de los recubrimientos fueron de $(1,65 \pm 0,17)$ μm para el TiC y $(1,40 \pm 0,45)$ μm para el TiCN. El volumen desgastado y los coeficientes de fricción fueron similares en ambos recubrimientos, sin embargo, en presencia del TiCN luego de 960 s el recubrimiento se desprendió dejando el sustrato expuesto y alcanzando un valor del coeficiente de fricción similar al de la muestra N (coef. = 0,8). Los recubrimientos de TiC presentaron mejor adhesión que los de TiCN en ambos ensayos.

1. Introducción

Los tratamientos superficiales asistidos por plasma permiten mejorar las propiedades superficiales de materiales como los aceros. Entre ellos, la nitruración iónica, es una técnica de modificación superficial asistida por plasma aplicada con éxito para el endurecimiento de aceros inoxidables mediante la difusión de nitrógeno en las capas superficiales quedando el mismo en solución o formando compuestos [1-3]. También, existen técnicas para el crecimiento de recubrimientos de tipo PVD (Physical Vapor Deposition- Deposición Física en fase Vapor) que utilizan medios físicos para obtener directamente las especies de un material denominado blanco, evaporarlas, combinarlas con gases reactivos y depositarlas sobre el sustrato. Los arcos catódicos son una de las técnicas de PVD y se caracterizan por tener altas tasas de deposición, la obtención de recubrimientos densos y nanoestructurados, ideales para las aplicaciones mecánicas. Entre los recubrimientos por arco, se encuentran carburos o carbonitruros de metales de transición como TiC (carburo de titanio) y TiCN (carbonitruro de titanio) que se caracterizan por tener alta dureza, bajo coeficiente de fricción, conductividad eléctrica, estabilidad química y elevado punto de fusión. Son utilizados en la industria metalúrgica frecuentemente sobre herramientas de corte, taladros, aplicaciones de conformado en frío, así también como en microelectrónica, tecnología espacial, la industria aeronáutica y la tecnología de semiconductores [4-7]. Sin embargo, el rendimiento mecánico de estos recubrimientos está restringido cuando se depositan sobre un sustrato de acero blando debido a la deformación plástica que se produce bajo la acción de cargas elevadas sin el soporte mecánico adecuado. Un tratamiento duplex que incluya nitruración + recubrimiento PVD puede ser una opción adecuada para obtener un sistema con resistencia al desgaste y a la corrosión en la superficie y buena capacidad de soporte de carga subsuperficial [8]. Este proceso permite combinar la alta dureza, el bajo coeficiente de fricción e inercia química que otorga el

recubrimiento con un perfil graduado de dureza y la resistencia al desgaste de la capa nitrurada [9].

En este trabajo se evaluó el comportamiento al desgaste, a la corrosión y la adhesión de recubrimientos de TiC y TiCN depositados por arco catódico sobre acero inoxidable martensítico AISI 420 nitrurado iónicamente.

2. Materiales y métodos

El material utilizado en este estudio fue el acero inoxidable martensítico AISI 420 templado y revenido. Los tratamientos de nitruración se realizaron en el equipo industrial de Ionar S.A. con una descarga DC pulsada, 50 % activo, en una mezcla gaseosa de 25% N₂ - 75% H₂, a 390°C durante 10 horas. Previo a la nitruración, se realizó un sputtering en el mismo reactor de trabajo con una mezcla de 50 % de Argón y 50 % de hidrógeno durante 3 horas, con el objeto de eliminar el óxido pasivante y favorecer la difusión de nitrógeno en las piezas [7-8]. Los recubrimientos bicapa Ti/TiC y Ti/TiCN fueron depositados por arco catódico en el Instituto de Física del Plasma (INFIP), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, a una temperatura de 300 °C con una corriente de arco de 100 A, durante un tiempo de 2 min+10 min y 2 min+12 min respectivamente y una distancia cátodo-muestra de 25 cm. Como gases reactivos fueron utilizados C₂H₂ para el recubrimiento de TiC y una mezcla al 50 % de C₂H₂ y N₂ para el TiCN, controlados mediante fluxímetros, obteniendo una presión de 4.10⁻⁴ mbar. Previo a la deposición, se realizó un pulido con grano 1000 durante 1' y una vez introducidas en el equipo de arco se realizó un sputtering en una atmósfera 50 %H₂ – 50 % Ar, a una presión de 4.10⁻¹ mbar, 300 °C de temperatura y con una corriente de 10 mA.

La microestructura de los recubrimientos y de la capa nitrurada se observó con microscopio óptico (MO). Se determinaron los espesores de los recubrimientos por medio de un equipo de abrasión esférica (Calotest) desarrollado por el laboratorio de Física de la UBA, utilizando pasta de pulir de 1/4 de micrón y una bolilla de acero de 5/4 de pulgada o 31,75 mm haciendo rodar la bolilla durante 1 minuto. Se realizaron ensayos de pin on disk (bolilla contra disco plano) con los siguientes parámetros de ensayo: 500 m de recorrido, carga de 3 N, radio de huella de 5 y 7 mm, contraparte de alúmina de 6 mm de diámetro y velocidad tangencial de 10 cm/s. Para estudiar el comportamiento a la corrosión se realizaron ensayos electroquímicos de polarización utilizando un potenciostato en una solución de NaCl al 3.5 %. Las superficies fueron observadas con microscopio óptico antes y después de cada ensayo de corrosión. Para evaluar la adhesión se realizaron ensayos de indentación Rockwell con cargas estáticas de 60 kg, 100 kg y 150 kg durante 10 s y de scratch tests con carga constante de 20 N, 25 N, 30 N. Las huellas de scratch test y las indentaciones fueron observadas con MO. En los ensayos de corrosión, el recubrimiento de TiC presentó un comportamiento más noble que el TiCN.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización del recubrimiento y de la capa nitrurada

Los espesores de los recubrimientos se determinaron mediante Calotest, siendo de (1,65 ± 0,17) μm para el TiC y (1,40 ± 0,45) μm para el TiCN.

La zona nitrurada está constituida por una capa blanca (Fig.1) de (10,53 ± 0,55) μm de espesor denominada así por el color que presenta al atacarla con el reactivo de Vilella y corresponde a una solución supersaturada de nitrógeno llamada martensita expandida y algunos nitruros de hierro de acuerdo a lo reportado en trabajos previos de algunos de los autores [2]. Esta capa está seguida por una zona de difusión que corresponde a nitrógeno en solución con menor concentración que no se distingue en la micrografía si no que se detecta mediante un perfil de dureza en profundidad o un análisis de composición química [2].

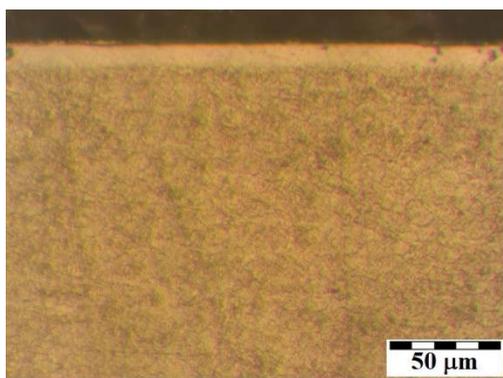


Fig. 1 Micrografía óptica de la capa nitrurada

3.2 Comportamiento al desgaste

En los ensayos de Pin on Disk, ambas muestras presentaron un bajo coeficiente de fricción, aproximadamente 0,25 (Fig.2) en el comienzo del ensayo, siendo este valor característico de recubrimientos que contienen carbono y forman una capa grafitica que tiene un efecto lubricante y reduce la fricción [10]. El coeficiente de fricción continúa siendo bajo durante todo el ensayo para el recubrimiento de TiC, sin embargo, para el TiCN, pasado un tiempo (960 s) del comienzo del ensayo, su valor aumenta a 0,75 próximo al correspondiente a la capa nitrurada con un valor de 0,8. Esto se debe a que el recubrimiento falló y se desprendió en gran parte de la huella como pudo observarse con microscopia óptica y SEM (no mostrado). En cuanto al volumen desgastado y profundidad de la huella, las muestras dúplex presentaron mejor comportamiento al desgaste que las muestras sólo nitruradas. La presencia del recubrimiento redujo el volumen desgastado en un 25 %. La profundidad máxima de las huellas de desgaste en las muestras recubiertas por TiC fue de 2,3 μm y para las de TiCN fue de 1,8 μm mientras que para la muestra nitrurada fue de 3 μm (Fig.3).

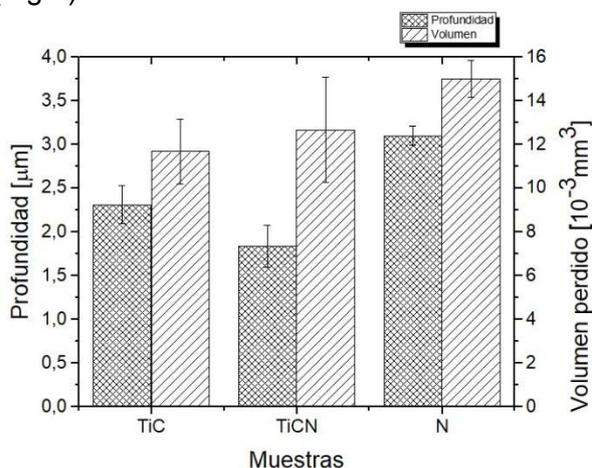


Fig. 2 Coeficiente de fricción vs Tiempo

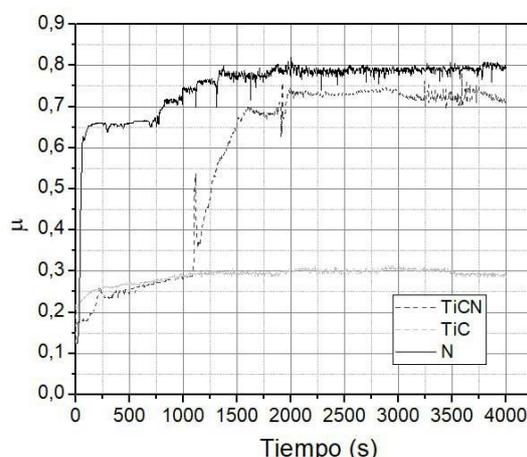


Fig. 3 Profundidad y Volumen perdido

3.3 Comportamiento a la corrosión

En los ensayos de polarización (Fig.4) el potencial de corrosión fue más noble para la muestra de TiC que para las muestras de TiCN y N. Además, las muestras de TiCN presentaron disolución activa con un incremento de 300 mV aproximadamente, la densidad de corriente creció tres órdenes de magnitud, en cambio, para el TiC recién cuando se aplicaron 1600 mV la densidad de corriente aumentó tres órdenes de magnitud. Ambos recubrimientos presentaron un comportamiento más activo que la muestra sólo nitrurada, la cual tuvo una pequeña región pasiva.

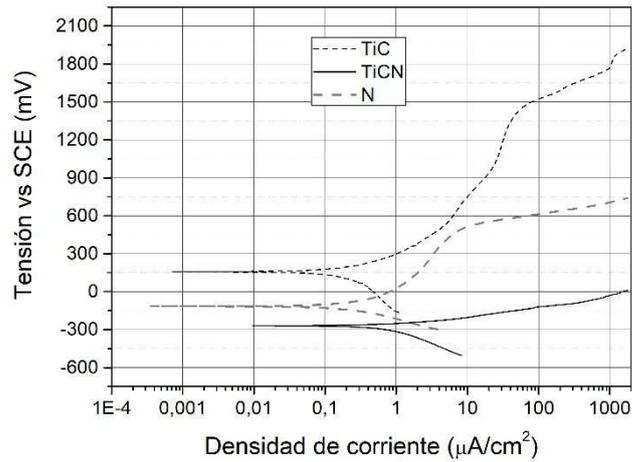


Fig. 4 Curvas de Polarización

El comportamiento a la corrosión de los recubrimientos está vinculado a la presencia y tipos de defectos. Se observó la superficie antes y después de los ensayos y se pudo determinar que los pits se formaron en zonas donde había defectos o discontinuidades del recubrimiento, como puede observarse en las siguientes micrografías ópticas (Fig.5)

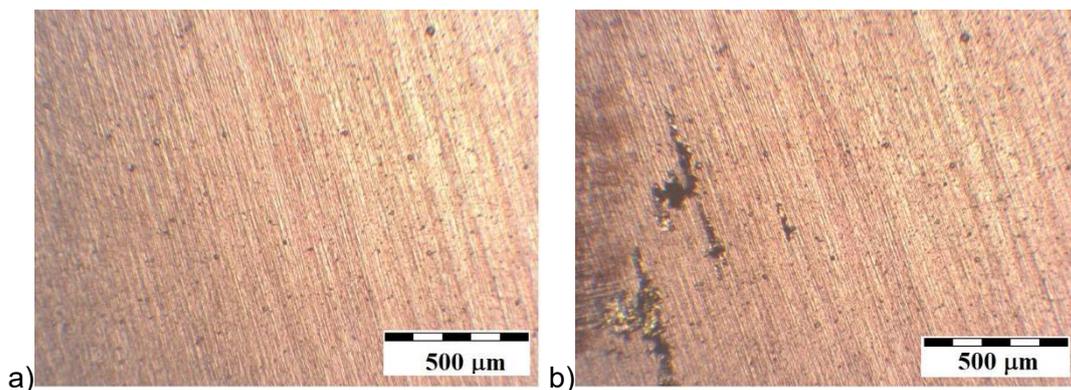


Fig. 5 Superficie del recubrimiento TiCN a) antes del ensayo b) después del ensayo

Los defectos tipo poros que presenta el recubrimiento son propicios para que allí se inicie el proceso de corrosión. La solución corrosiva puede penetrar el recubrimiento a través de los defectos, alcanzar el sustrato provocando corrosión del mismo y consecuentemente la falla y el desprendimiento del recubrimiento.

3.4 Adhesión

En los ensayos de Scratch Test, el recubrimiento de TiCN presentó desprendimientos tipo “spalling” con una carga de 20N en cambio, las muestras de TiC no presentaron desprendimiento para la misma carga. Al aplicar una carga de 30N, se puede observar que ocurrió un desprendimiento de ambos recubrimientos. En las muestras de TiCN, se produjo un desprendimiento total del recubrimiento en algunas zonas, en cambio en las de TiC se produjo el desprendimiento parcial en algunos sectores de la huella de Scratch. En ambas muestras, se pudo observar que a medida que aumentaba la carga aumentaba la región de desprendimiento. Este comportamiento se puede apreciar en las siguientes micrografías ópticas (Fig.6 y Fig.7). Además, en ningún caso se observó el desprendimiento total del recubrimiento en la región circundante a la pista de rayado.

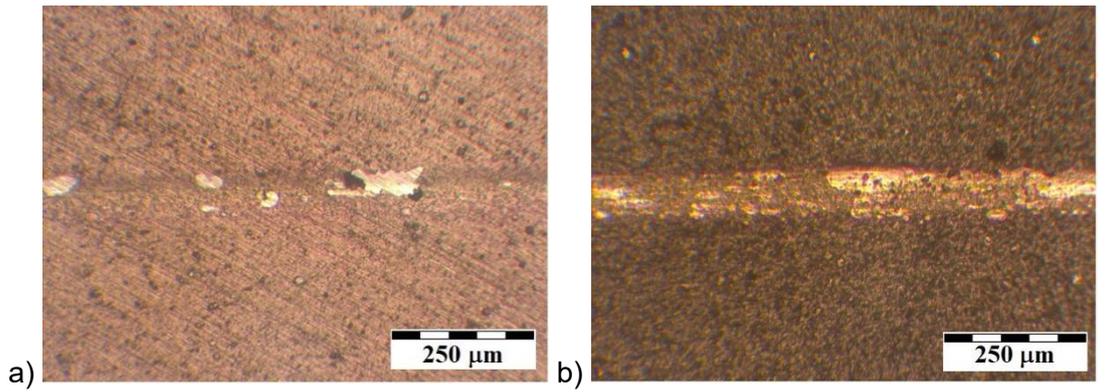


Fig. 6 Micrografía óptica de la huella de Scratch test con carga de 20N a) TiCN b) TiC

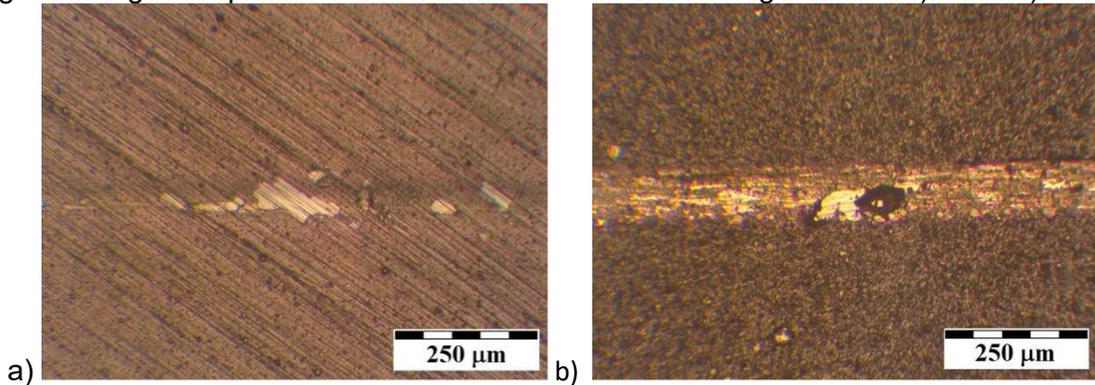


Fig. 7 Micrografía óptica de la huella de Scratch test con carga de 30N a) TiCN b) TiC

Estos valores de carga crítica fueron similares a aquellos obtenidos para recubrimientos de TiN [12] y menores que los correspondientes a algunos recubrimientos de TiCN [8]

También, se realizó el estudio de la adhesión empleando Indentación Rockwell aplicando cargas de 60, 100 y 150 kg, las improntas obtenidas fueron contrastadas con la Norma VDI 3198 la cual establece una clasificación de la adhesión sustrato-recubrimiento en seis grupos denominados HF siendo de HF1 a HF4 delaminaciones aceptables y de HF5 a HF6 inaceptables [11], dichos resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1 Resultados de Indentación Rockwell

Carga [Kg]	Recubrimientos	
	TiC	TiCN
60	HF3	HF3
100	HF3	HF6
150	HF5	HF6

Como puede observarse en la Tabla 1, sólo la adhesión del recubrimiento de TiC calificó como aceptable para 60 y 100 kg. En los demás casos, hubo no sólo fisuras radiales si no también desprendimiento del recubrimiento alrededor de la indentación. Esto indicaría que a pesar de que la nitruración permite generar un gradiente de dureza en el material base, compatibilizando con la dureza del film, la adhesión de los recubrimientos sigue en constante estudio en aceros inoxidables nitrurados debido a la inevitable precipitación de ciertos nitruros que fragilizan la estructura [12].

4. Conclusiones

La combinación de recubrimientos duros de TiCN y TiC con la nitruración iónica permitió mejorar la resistencia al desgaste del acero inoxidable martensítico AISI 420 y disminuir su coeficiente de

fricción debido a la formación de una capa grafitica característica de los recubrimientos carbonosos. En cuanto al comportamiento a la corrosión, éste está vinculado a la presencia y tipo de defectos del recubrimiento que permiten que la solución corrosiva alcance el sustrato y provoque el ataque corrosivo del sistema. La adhesión fue aceptable para el TiC, de todos modos, hay que realizar nuevos estudios para poder ajustar diferentes parámetros que permitan obtener mejor adhesión de estos recubrimientos al sustrato nitrurado.

Referencias

- [1] K. Höck, G. Leonhardt, B. Bücken, H.J. Spies, B. Larisch. Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma nitrided and PVD hard-coated high alloy tool steels. *Surface and Coatings Technology* 74–75 (1995) 339–344.
- [2] E. Dalibon, R. Charadia, A. Cabo, S. P. Brühl. Short Time ion Nitriding of AISI 420 Stainless Steel to Improve Wear and Corrosion Resistance. *Materials Research* 22 (2019) 1-8.
- [3] D. Pye. Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing. Estados Unidos de América: ASM International, 2003.
- [4] W. Tollmann, S. Momeni. Tribological development of TiCN coatings by adjusting the flowing rate of reactive gases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 90 (2016) 45-53.
- [5] D. Hong, Y. Niu, H. Li, X. Zhong, W. Tu, X. Zheng, J. Sun. Comparison of microstructure and tribological properties of plasma-sprayed TiN, TiC and TiB₂ coatings. *Surface and Coatings Technology* 374 (2019) 181-188.
- [6] D. M. Devia-Narvaez, H. D. Sanchez, D. F. Devia Narvaez. Propiedades de las Películas de TiN/TiC Crecidas por la Técnica de Arco Pulsado. *Scientia et Technica* 18 (2013) 280-284.
- [7] N. Saoula, N. Madaoui, A. Z. Ait Djafer, K. Annou, R. Tadjine, S. Shrivastava, R. M. Erasmus, J. D. Comin. Mechanical Properties of TiN, TiC and TiCN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering Deposition Technique. *Proceedings of the Twenty Eighth International Conference on Surface Modification Technologies, Tampere, Finland, (2015)* 211-222.
- [8] Y. He, I. Apachitei, J. Zhou, T. Walstock, J. Duszczuk. Effect of prior plasma nitriding applied to a hot-work tool steel on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN and TiCN coatings. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2534–2539.
- [9] Y. Chang and S. Amrutwar. Effect of Plasma Nitriding Pretreatment on the Mechanical Properties of AlCrSiN-Coated Tool Steels. *Materials* 12 (2019) 795-809.
- [10] A. Erdemir and C. Donnet. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. *Journal of Physics. D. Applied Physics* 39 (2006) R311–R327.
- [11] Norma VDI 3198 Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung; CVD- und PVD-Verfahren. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991.
- [12] L. S. Vaca, J.P. Quintana, M. A. Guitar, M. A., D. Vega, S.P. Brühl & A. Márquez. Influence of the pre-treatments and process temperature on the adhesion of TiN films deposited by PBI&D over nitrided austenitic stainless steel. *Materials Research* 22(2019) 1-9.

ESTACIÓN TERRENA PARA LA OBTENCIÓN DE IMÁGENES SATELITALES

Facundo N. Busano¹, Fernando D. Ribero², Román Mapelli³,
Emmanuel M. Dovis⁴, Emanuel Bernardi⁵

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Francisco.
Avenida de la Universidad 501 (2400) San Francisco. Provincia de Córdoba. Argentina.

¹fbusano@facultad.sanfrancisco.utn.edu.ar, ²fribero@facultad.sanfrancisco.utn.edu.ar,

³rmapelli@facultad.sanfrancisco.utn.edu.ar,

⁴edovis@sanfrancisco.utn.edu.ar, ⁵ebernardiemanuel@gmail.com

Resumen

El creciente interés en la temática aeroespacial, ha sentado las bases propicias en las que aficionados a la materia vuelcan sus conocimientos y/o experiencias en el desarrollo de prácticas relacionadas. Es por ello que mediante este trabajo se planteó la construcción de un sistema de posicionamiento de antena para la recepción de señales de radiofrecuencia provenientes de satélites no geostacionarios. Específicamente, se pretende la recepción de las transmisiones de los satélites meteorológicos. Asimismo, el sistema se propuso como herramienta de aplicación a la hora de procesar y analizar el contenido de la información relevada según los requerimientos existentes.

Palabras clave: sdr, apt, imágenes satelitales, estación terrena, antena.

Introducción

En las últimas décadas, las imágenes satelitales han sido ampliamente utilizadas para el estudio y predicción de parámetros ambientales. En nuestra región, los fenómenos climatológicos tienen incidencia directa sobre las capacidades productivas, por lo que una mejora en la comprensión de sus impactos posibilita la ejecución de estrategias paliativas. Es por ello que el presente trabajo describe los aspectos técnicos y metodológicos abordados en el diseño, montaje y testeado de un sistema de radiofrecuencia, con el objetivo de recibir señales provenientes de satélites de órbita baja terrestre.

Los satélites meteorológicos de órbita baja LEO (del Inglés, Low Earth Orbit), tales como la familia compuesta por el NOAA-15, NOAA-18 y NOAA-19, pertenecientes a la National Oceanic and Atmospheric Administration, orbitan la esfera terrestre hasta catorce veces diarias obteniendo vasta información sobre la atmósfera y los océanos (NESDIS, 2017). Estos datos y otros son, entonces, enviados a las estaciones terrenas mediante enlaces de radiofrecuencia para su procesamiento y divulgación pública. Dentro servicios provistos por estos satélites de manera directa al usuario final se destaca el APT (del Inglés, Automatic Picture Transmission) o transmisión automática de imágenes (NOAA, 2009). El servicio consiste en la transmisión ininterrumpida de la vista terrena que va obteniendo el satélite en su paso de horizonte a horizonte gracias al barrido continuo de sus cámaras de espectro visible e infrarrojo (IR), como se muestra en la Fig. 1.

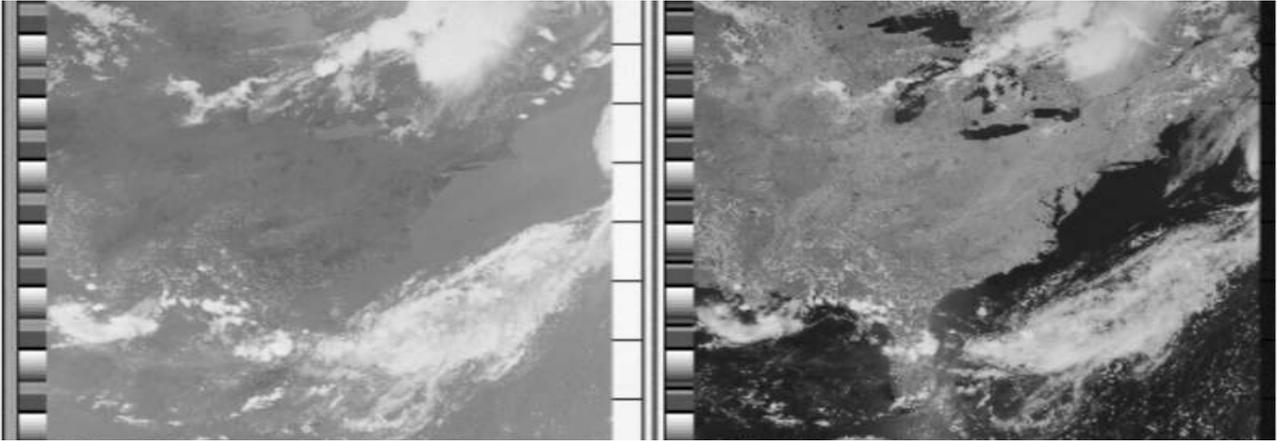


Figura 1: Imagen del canal IR (izq.) y canal visible (der.).

A tal efecto, el sistema de radiofrecuencia presentado está constituido por diversos elementos, siendo éstos: una antena Yagi-Uda, una etapa de filtrado, una etapa de amplificación LNA (del Inglés, Low Noise Amplifier) y un receptor SDR (del Inglés, Software Defined Radio). Por lo que, a través de éstos, se posibilita la eliminación de señales no deseadas (FM comercial, comunicaciones comerciales, banda aeronáutica y radioaficionados), la amplificación de las señales de interés y la recepción de información, entre otras (Dovis et al, 2019).

En consecuencia, el sistema de recepción satelital abordado en el presente trabajo permite facilitar el acceso a la información brindada por dichos satélites sobre la región para luego, a partir del acondicionamiento y posterior procesamiento, realizar un monitoreo y análisis climático de nuestro entorno. Esto permite transformar la accesibilidad y el tratamiento de la información en una herramienta de alto impacto en el quehacer diario de las actividades de nuestra región.

Por último, cabe destacar que la principal motivación para trabajar sobre estos temas se debe a que nuestra universidad se encuentra inmersa en una región principalmente agro-industrial. De manera que, los estudios o desarrollos tecnológicos inherentes a aplicaciones productivas en torno a dicha temática, presentan una gran factibilidad de aplicación en nuestro ámbito de acción. Así, los proyectos formulados no solo serán capaces de realizar aportes significativos en el área socio-productiva de la región, sino que serán de gran utilidad en la evolución de las prácticas preexistentes. Por tal motivo, este trabajo se enmarca dentro del PID-UTN (CCUTNSF0005361) “Estación terrena de recepción de señales provenientes de satélites no geoestacionarios para el estudio de parámetros de interés estratégico regional” (Busano et al, 2018).

Desarrollo

Primero, con el propósito de contextualizar el trabajo abordado, en la Fig. 2 se muestra un diagrama general de la estación terrena propuesta. La disposición de cada uno de los bloques, como así también su funcionamiento individual e interacción en el sistema, se define de la siguiente manera:

- **Internet.** Para realizar el seguimiento, es necesario contar con datos que proporcionen parámetros orbitales que describan con exactitud la trayectoria del satélite elegido.
- **Linux PC.** El sistema procesa grandes cantidades de datos de manera fluida, tanto para la etapa de posicionamiento de antena como para la de recepción de señal.

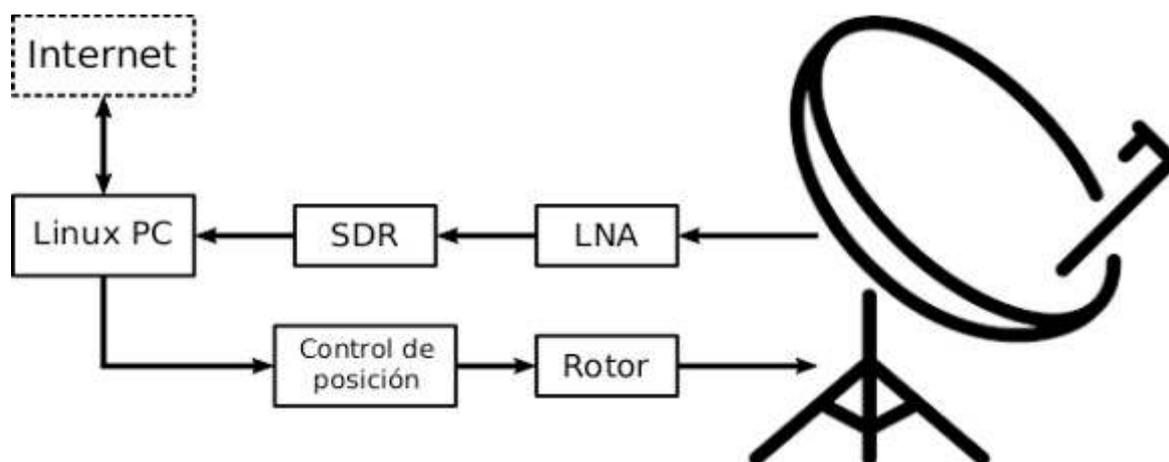


Figura 2: Diagrama general de la estación terrena.

- **Control de posición.** Una vez obtenida la información de posición, se ejecutan las decisiones pertinentes y se comunican con el resto del sistema, para posibilitar la obtención resultados.
- **Rotor.** Para transformar señales eléctricas en movimiento, se debe contar con un motor. Esto es, se considera este bloque como el final de la cadena de posicionamiento.
- **LNA.** Del inglés Low Noise Amplifier, o amplificador de bajo ruido, este bloque representa la primera etapa de procesamiento en recepción. Aquí, es primordial no solo aumentar el nivel de la señal, sino también evitar que se introduzcan señales no deseadas.
- **SDR.** Del inglés Software Defined Radio, o radio definida por software, este dispositivo conforma un sistema donde los componentes típicamente implementados en hardware (mezcladores, filtros, amplificadores, moduladores/demoduladores, detectores, etc) son implementados en software.

Procedimiento

Se adoptó un diseño de antena Yagi-Uda, justificado por la directividad que se desea obtener y por la relativa gran longitud de onda de la señal. La antena proyectada se debió configurar para que acepte una polarización circular, lo que implicó el anexo de una segunda antena Yagi-Uda de iguales características físicas, montada sobre el mismo boom (eje), pero rotada 90°. Por otro lado, se llevó a cabo el diseño de un PCB (del inglés, Printed Circuit Board) que contemple las etapas de filtro y LNA. En este caso, se planteó la utilización de un filtro analógico que posibilite el paso de las frecuencias específicas de los satélites (137-138 MHz) y elimine las señales pertenecientes a radiodifusoras locales de FM (87.5-108 MHz). Para mayor detalle el lector interesado puede referir a DAVIS et al, 2019.

El sistema de rotores que comanda la orientación de la antena quedó conformado por motores paso a paso y cajas reductoras para incrementar el torque total. Para lograr la ejecución de movimientos de manera conjunta (azimut y elevación), fue necesario realizar el acople de dos rotores. Finalmente, para ejecutar una calibración inicial del sistema respecto al origen de referencia (norte terrestre), se implementó un sistema pasivo de interruptores magnéticos (reed switch) e imanes asociados. Por otro lado, el control y funcionamiento del sistema está basado en el software Gpredict (Csete, 2009) en combinación con el paquete de librerías Hamlib. Esta, provee al software una API (del inglés Application Programming Interface), para controlar rotores o sintonizar radios. Para cubrir la amplia gama de modelos comerciales disponibles, Hamlib ofrece una lista de protocolos de comunicación activos según los comandos utilizados por cada firma de dispositivos. En este caso, se estableció una comunicación RS-485 entre módulos según el protocolo EasyComm II, basado en caracteres ASCII.

Resultados

Se confeccionó una estructura telescópica de acero que funciona como base principal y se le incorporó el acople de rotores con boom de fibra de vidrio para montaje de antena, presentada en la Fig. 3. Por último, se destaca la inclusión de un contrapeso en un extremo del boom para compensar el momento de torsión aplicado por la masa total de la antena.

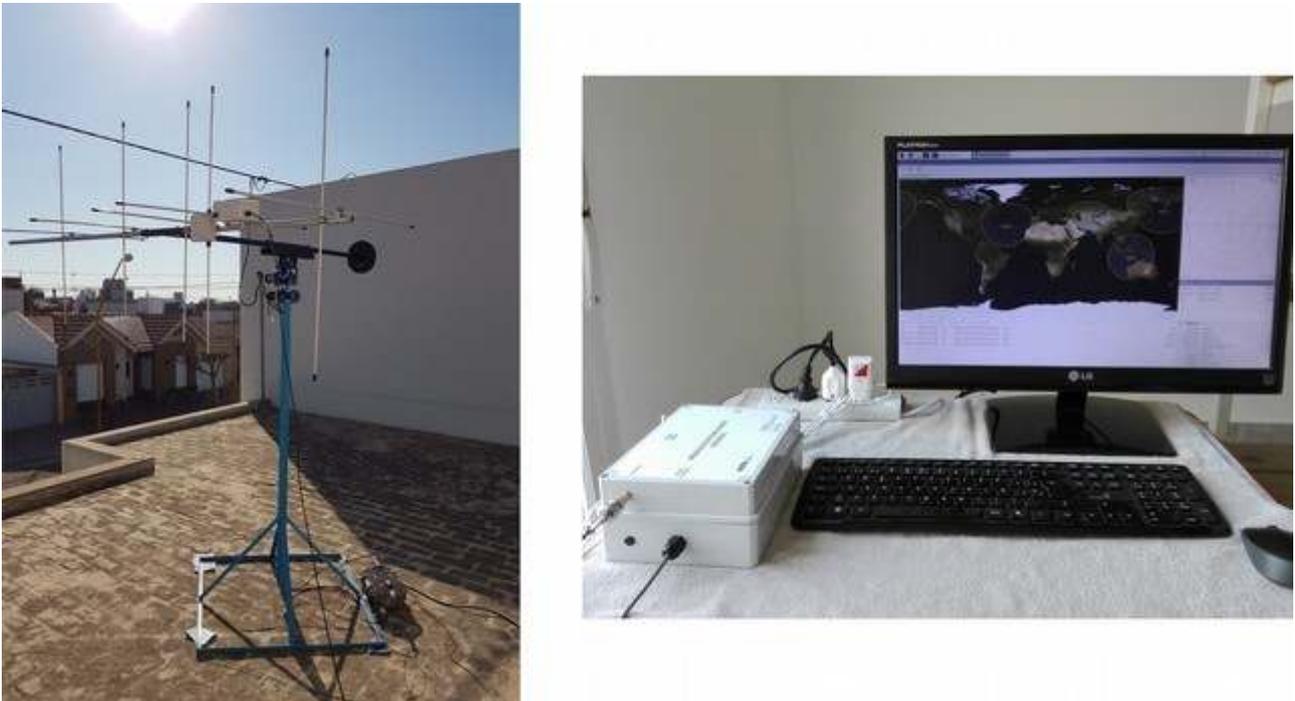


Figura 3: Ensamble final de estructura (izq.) y estación de control (der.).

Seguidamente, se efectuó la prueba de la estación terrena con una pasada del satélite NOAA-15. En consecuencia, la Fig. 4, muestra los resultados obtenidos, observando los canales 2 (visible) y 4 (IR).

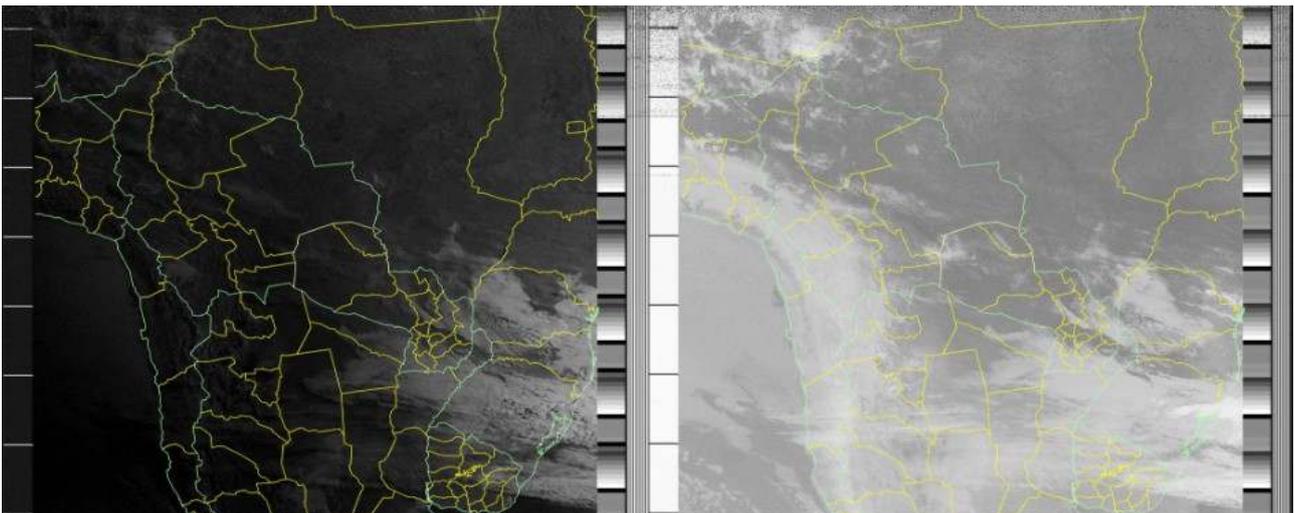


Figura 4: Imagen obtenida con capa de límites geográficos agregados.

Conclusiones

Durante el transcurso del presente trabajo se desarrolló una estación terrena en base a antenas direccionales del tipo Yagi-Uda, para utilizarse en la recepción de señales proveniente de satélites

meteorológicos de órbita baja. Se presentaron los requerimientos del sistema de comunicación y se establecieron los requerimientos mínimos necesarios para la recepción. Se demostró que, si bien se requiere de una cierta capacidad y conocimiento de elementos de hardware y software, es posible que en base a pocos materiales un aficionado sea capaz de construir una estación terrena con las características necesarias para la recepción de imágenes satélites.

Referencias bibliográficas

Busano, Facundo; Miretti, Marco; DAVIS, Emmanuel M., Bernardi Emanuel, Pipino Hugo, Felissia Sergio y Peretti Gastón. "Estación Terrena de Adquisición de Señales de Satélites no Geoestacionarios". En: WICC2018. Corrientes, Argentina: Red de Universidades Nacionales con Carreras de Informática (RedUNCI), abr. de 2018, págs. 978-981. ISBN : 978-987-36-1927-4.

DAVIS, Emmanuel M.; Ribero, Fernando; Miretti, Marco y Bernardi, Emanuel. "Diseño e Implementación de antena para recepción satelital en VHF". X Congreso de Microelectrónica Aplicada (uEA 2019)., 2019.

Csete Alexandru. Gpredict User Manual . Inf. Téc. 2009.

NESDIS - National Environmental Satellite Data e Information Service. NOAA-15 Makes 100 Thousandth Orbit. 2017. URL : <https://www.nesdis.noaa.gov/content/noaa-15-makes-100-thousandth-orbit> (visitado 13-04-2011).

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration. User's Guide for Building and Operating Environmental Satellite Receiving Stations. Inf. téc. 2009.

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA EN LA DETERMINACIÓN DE FOSFATO EN AGUA DE CONSUMO MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR

Dalila V. Miloc¹, Brenda Contro², Ornella C. Carletti³, Julieta Gariglio⁴
Becaria EVC-CIN¹, Becaria de Ciencia y Tecnología², Becaria BINID³, Alumna de Ingeniería Química⁴ U.T.N. F.R.V.M. - Av. Universidad 450, Villa María, Córdoba, E-mail:
ppqca@frvm.utn.edu.ar
Directora: Ing. Paula Sarmiento

Resumen

En el presente trabajo se realizó la determinación de ion fosfato en agua de consumo humano mediante la técnica de azul de molibdeno. Dicha técnica se basa en la aplicación de espectrofotometría de absorción molecular en el rango ultravioleta-visible, en una determinada longitud de onda. Se cuantificó la presencia de fosfato de una muestra en estudio, para ello se realizó una curva de calibración preparando patrones en un rango de concentración de 0,05 a 1 ppm (mg/l) de PO_4^{3-} , y mediante el método de mínimos cuadrados se obtuvo un ajuste lineal $y=0,26x+0,001$ con un $R^2=0,9998$. Al analizar la muestra arrojó una medida de 0,099 unidades de absorbancia, se procedió a calcular la incertidumbre expandida de dicho resultado mediante la ley de propagación de incertidumbre. El resultado final del mensurando fue de 0,373 ppm de fosfato con una incertidumbre expandida de 0,0088 ppm de fosfato. Se concluye que el presente método utilizado para la determinación de fosfato en aguas de consumo humano reporta un resultado con una incertidumbre expandida aceptable para el rango de concentraciones y designio en que se utiliza la técnica.

Introducción

La estimación de la incertidumbre de medida asociada a un resultado de medida consiste en la realización de las etapas descritas a continuación [1].

Etapas 1 - Especificación del mensurando: se determina qué se va a medir y mediante qué método.

Etapas 2 - Identificación de las fuentes de incertidumbre: cuando el valor de medida del mensurando se obtiene por una calibración por mínimos cuadrados, hay cuatro fuentes principales de incertidumbre que se consideran para llegar a la incertidumbre de la concentración estimada X_{pred} :

- Variaciones aleatorias en la medida de y , que afectan tanto a las respuestas referencia y_i como a la respuesta medida y_{obs} .
- Efectos aleatorios que resultan en errores en los valores de referencia asignados x_i (estándares).
- Los valores x_i e y_i pueden estar sujetos a una compensación desconocida; por ejemplo, la que surge cuando los valores de x se obtienen de una dilución en serie de una solución stock.
- La asunción de linealidad puede no ser válida.

De estos, los más significativos en la práctica normal son las variaciones aleatorias en y . La incertidumbre que surge de la asunción de la linealidad entre x e y no es lo suficientemente grande habitualmente como para requerir una estimación adicional. Siempre y cuando los residuales muestren que no hay una desviación sistemática en esta relación asumida [1]. Desde el punto de vista estadístico existen métodos de regresión que consideran errores en ambos ejes, lo cual permite incorporar explícitamente la incertidumbre de los estándares, sin embargo, estos métodos se encuentran fuera del alcance del presente trabajo [2].

Etapa 3 - Cuantificación de los componentes de la incertidumbre: en la tercera etapa se cuantifican las contribuciones de todas las incertidumbres, tanto las asociadas con fuentes individuales o los efectos combinados de varias causas. Cada estimador de entrada x_i y su incertidumbre estándar asociada $u(x_i)$ son obtenidas de una distribución de posibles valores de la cantidad de entrada X_i . Esta distribución de probabilidad se puede basar en una serie de observaciones $X_{i,k}$ de X_i [distribución tipo A], o en una distribución a priori [distribución tipo B] [3].

Etapa 4 - Cálculo de la incertidumbre estándar combinada y la incertidumbre expandida: a partir de la desviación estándar estimada asociada con cada estimación de entrada x_i , denominada incertidumbre estándar y denotada como $u_c(x_i)$, la desviación estándar estimada asociada con el resultado y , denominada *incertidumbre estándar combinada* y denotada $u_c(y)$, es determinada. La incertidumbre combinada $u_c(y)$ procede de la raíz cuadrada positiva de la varianza combinada $u_c(y)^2$, calculada mediante la ley de propagación de la incertidumbre.

A pesar de que $u_c(y)$ puede ser utilizada universalmente para expresar la incertidumbre del resultado de una medida, tal como lo recomienda el comité internacional de pesas y medidas (CIPM), en ocasiones es necesario una medida de incertidumbre que defina un intervalo del resultado de la medida, que se espera que abarque una fracción de distribución de valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurado. La medida adicional de incertidumbre que reúne los requisitos de proveer un intervalo del tipo descrito anteriormente es denominada *incertidumbre expandida* y se denota como U . Se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$ por un factor de cobertura k [3]:

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (1)$$

El resultado de la medición es luego convenientemente expresado como $Y = y \pm U$. En situaciones de medición donde la distribución de probabilidad de y y $u_c(y)$ es aproximadamente normal y el efecto de los grados de libertad de $u_c(y)$ es significativo, lo que ocurre frecuentemente en la práctica, se puede asumir que tomando $k=2$ produce un intervalo con un nivel de confianza de aproximadamente 95%, y $k=3$ de 99% [3].

El objetivo del presente trabajo es determinar la concentración del ion fosfato PO_4^{3-} en una muestra de agua, junto con su incertidumbre expandida. Se aplica el procedimiento general de estimación de incertidumbre, a la determinación de la concentración a partir de una curva de calibración de una técnica analítica, y conjuntamente, se busca garantizar que la incertidumbre presente sea aceptable al nivel de confianza elegido. También se establece el procedimiento para su aplicación a otras técnicas empleadas en proyectos de investigación.

Materiales y métodos

Etapa 1: el mensurando es la concentración de ion fosfato (PO_4^{3-}) en solución, expresada en ppm, determinada a través del método de espectrofotometría de absorción molecular en el rango UV-visible. Para preparar los patrones de fosfato para realizar la curva de calibración se utilizó fosfato monopotásico grado analítico, con un título en base seca del 100%, del cual una alícuota fue llevada a peso constante. Se pesaron 718,0 mg de KH_2PO_4 en una balanza analítica y se diluyeron con agua bidestilada en un matraz de 250 ml. Se preparó una solución de fosfato de concentración 10 ppm transfiriendo una alícuota de 0,5 ml de la solución anterior a un matraz de 100 ml. Se realizó la curva de calibración en un rango de trabajo de 0,05 a 1 ppm de PO_4^{3-} . Se realizaron los siguientes niveles seleccionados de concentración: 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 1 ppm, para ello se transfirieron distintas alícuotas de la solución de fosfato de 10 ppm en un matraz de 50 ml, se agregaron 0,5 ml de HCl concentrado y se enrasó con agua destilada. Se tomaron muestras de 5 ml por duplicado y colocaron en viales. Se realizó la determinación analítica de acuerdo con el procedimiento establecido por la norma mexicana para determinación de fósforo en aguas naturales. [4]. Se utilizó un espectrofotómetro marca HACH, material volumétrico de vidrio tipo A, pipeta y micropipeta automática, tanto el colorante como los otros reactivos fueron testeados con referencias anteriores para asegurar su aptitud. La solución de estudio fue una muestra sintética presente en el laboratorio preparada con agua destilada y fosfato.

Etapa 2: para visualizar las posibles fuentes de incertidumbre se utilizó un diagrama causa-efecto, o espina de pescado.

Etapa 3: de las cuatro fuentes de incertidumbre mencionadas anteriormente se cuantificó la relacionada a las variaciones aleatorias en la medida de y , provenientes del instrumento de medición de la concentración (espectrofotómetro), se cuantificó la significancia de la incertidumbre asociada a cada estándar de concentración de fosfato a fin de justificar su omisión en el cálculo de la incertidumbre combinada del resultado final. Además, se despreciaron la posible no linealidad de la curva, a corroborar con el factor de determinación R^2 , y compensaciones desconocidas.

Se tomaron precauciones a fin de disminuir los errores sistemáticos para cumplir con la conjetura del modelo, de modo que la variación en el eje x de la curva de calibración, es decir la concentración de fosfato de las soluciones estándar, tenga la mínima variabilidad posible. Para ello se calibró el material volumétrico, de pesaje y espectrofotómetro, y maniobró un único analista con suficiente práctica en el desarrollo de la técnica. La matriz de la muestra problema es igual a la de los patrones utilizados.

3-i) Incertidumbre estándar debida al cálculo de la concentración del analito a partir de la curva de calibración.

La incertidumbre $u(x_{pred}, y)$ de un valor predicho x_{pred} debido a la variabilidad de y se estimó mediante los datos de calibración, obtenidos mediante el método de regresión lineal de mínimos cuadrados, con la absorbancia como ordenada y la concentración de fosfato como abscisa. La concentración de PO_4^{3-} se determinó a partir de la ecuación 2.

$$C_0 = (A_0 - B) / m \quad (2)$$

C_0 = ppm de PO_4^{3-} de la muestra en estudio (x_{pred}), A_0 = absorbancia de la muestra en estudio, m = pendiente calculada, B = ordenada al origen.

Para el cálculo de la incertidumbre estándar combinada $u_c(C_0)$ asociada al mensurando C_0 , se utilizó la expresión indicada en la guía EURACHEM/CITAC[1] representada en la ecuación 3.

$$u_c(C_0) = (S/m) \cdot [(1/M) + (1/N) + (((C_0 - C_m)^2) / S_{xx})]^{1/2} \quad (3)$$

Dónde: $u_c(C_0)$ = incertidumbre del mensurando, S = desviación estándar de la regresión, m = pendiente, M = número de réplicas independientes de la muestra en estudio, N = puntos de la curva de calibración, C_0 = concentración de PO_4^{3-} de la muestra en estudio, C_m = valor medio de las concentraciones de PO_4^{3-} de los estándares de calibración, S_{xx} = suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas.

3-ii) Cálculo de la significancia de la incertidumbre relacionada a cada estándar de calibración.

Los valores de referencia x_i pueden tener incertidumbres cada uno, que se propagan hasta el resultado final. Una estimación aproximada de la incertidumbre $u(x_{pred}, x_i)$ en un valor predicho x_{pred} debido a la incertidumbre en un valor de referencia particular x_i está dada por la ecuación 4, donde n es el número de valores x_i utilizados en la calibración. Esta expresión se puede utilizar para comprobar la significación de $u(x_{pred}, x_i)$. [1]

$$u(x_{pred}, x_i) \approx u_c(x_i)/n \quad (4)$$

Para el cálculo de cada $u(x_i)$ se tuvo en cuenta la incertidumbre debido a la repetitividad, tolerancia y variación de temperatura en el material volumétrico a utilizar para preparar cada estándar, calculadas mediante las ecuaciones 5, 6 y 7 respectivamente, y combinadas mediante la ecuación 8. La incertidumbre combinada de cada solución estándar de la curva de calibración se obtuvo mediante la ecuación 9. Nótese que a cada estándar C_i le corresponde un volumen de dilución distinto V_i con su respectiva incertidumbre u_{Vi} .

$$u_{rep} = S / n^{1/2} \quad (5)$$

$$u_{\text{tol}} = \text{Tol} / 6^{1/2} \quad (6)$$

$$u_{\Delta T} = (V_i \cdot \Delta T \cdot \gamma) / 3^{1/2} \quad (7)$$

$$u_{v_i} = (u_{\text{tol}}^2 + u_{\text{rep}}^2 + u_{\Delta T}^2)^{1/2} \quad (8)$$

$$u_c(x_i) = C_i \cdot [(u_{250}/V_{250})^2 + (u_{0,5}/V_{0,5})^2 + u_{100}/V_{100})^2 + (u_{50}/V_{50})^2 + (u_{v_i}/V_i)^2]^{1/2} \quad (9)$$

S= desviación estándar de la medición de repetidos volúmenes

n= número de volúmenes medidos

Tol= tolerancia del material de vidrio según fabricante

V_i= volumen del material de medición volumétrico

ΔT= ±4 °C, respecto de T= 20°C

γ= coeficiente de expansión térmica del agua: 2,1·10⁻⁴ °C⁻¹ [2]

u_{v_i}= incertidumbre combinada asociada al material volumétrico V_i

C_i= concentración del estándar de calibración

u_c(x_i)= incertidumbre combinada del estándar de calibración x_i, de concentración C_i

Se trabajó bajo una presión atmosférica de 102-103 kPa. Para V_i= 2, 3 y 4 se adoptó u₅, y para u_{0,25} se adoptó u_{0,5}.

Etapa 4: Se asume una distribución normal del intervalo de los posibles valores de C₀ y de la incertidumbre estándar combinada u_c(C₀), con 5 grados de libertad. Para el cálculo de la incertidumbre expandida se toma un factor de cobertura k=2 que proporciona un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

Resultados y discusión

En el diagrama causa-efecto de la figura 1 se visualizan las fuentes de incertidumbre de la técnica analítica aplicada.

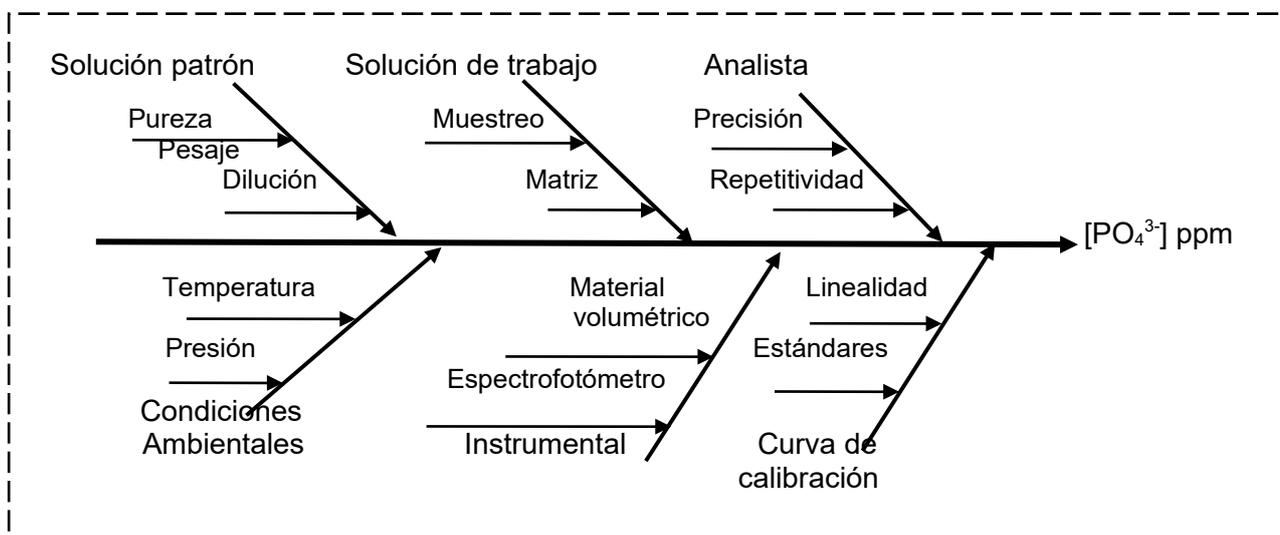


Fig. 1: Diagrama causa-efecto

El ajuste para la curva de calibración obtenida fue $y=0,26x+0,001$, cuyos datos se muestran en la tabla 1 y su gráfica en la figura 2, con un coeficiente de determinación $R^2=0,9998$, el cual verifica la linealidad del modelo. No se observa una desviación sistemática de los valores predichos respecto de los medidos, lo cual manifiesta la aleatoriedad de los errores y ausencia de un posible efecto sistemático.

Tabla 1: Cálculo de la significancia de la incertidumbre de cada estándar x_i

Punto de la curva de calibración x_i	Conc. Fosfato= C_i (mg/L)	Absorbancia = y_i	V_i	$u_c(x_i)$	$u_c(x_i)/7$
1	0,05	0,0150	0,25	0,000385	0,000055
2	0,1	0,0270	0,5	0,000732	0,000105
3	0,2	0,0525	1	0,001160	0,000166
4	0,4	0,1035	2	0,002160	0,000309
5	0,6	0,1595	3	0,003590	0,000513
6	0,8	0,2085	4	0,004530	0,000647
7	1	0,2620	5	0,005500	0,000786

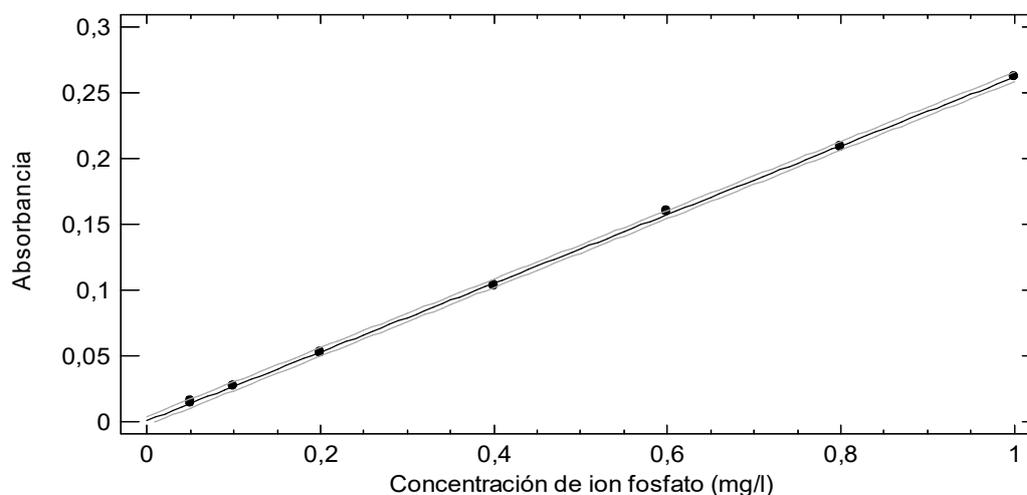


Fig. 2: Curva de calibración.

La muestra en estudio se midió por duplicado arrojando 0,098 y 0,1 unidades de absorbancia, el valor medio de las concentraciones calculadas con la ecuación 2, es $C_0=0,377$ ppm de fosfato, y el de la incertidumbre estándar combinada $u_c(C_0)=4,40 \cdot 10^{-3}$, siendo $S=1,42 \cdot 10^{-3}$, $m=0,26$, $M=2$, $N=7$, $C_m=0,45$ y $S_{xx}=0,795$. La incertidumbre expandida, $U=2 \cdot u_c(C_0)$, es $U=8,80 \cdot 10^{-3}$.

Fosfato total en solución= $(0,377 \pm 0,0088)$ ppm*

*La incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida calculada usando un factor de cobertura de 2 con un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

Respecto a la significancia de la incertidumbre de cada estándar en el error asociado al resultado final, se calcularon las desviaciones estándares combinadas correspondientes a cada punto de la curva de calibración $u_c(x_i)$ (tabla 1), empleado las ecuaciones 5-9 cuyos datos a sustituir se dan en la tabla 2. Se observa que $u_c(x_i)/7$ es de un orden de magnitud menor a U para $x_i= 2-7$ y dos órdenes para el primer punto. De lo precedente se argumenta que la conjetura de omitir la variabilidad en los valores del eje x de la curva de calibración no supone una modificación significativa en la incertidumbre expandida asociada al resultado final.

Tabla 2: Datos a emplear para el cálculo de la incertidumbre combinada asociada a cada estándar de la curva de calibración.

Volumen [ml]	Tol \pm [ml]	S	n	u_{Tol}	u_{Rep}	$u_{\Delta T}$	u_{vi}
Matraces							
250	0,12	0,05	30	0,0490	0,0091	0,1212	0,13109
100	0,08	0,04	30	0,0327	0,0073	0,0485	0,05892
50	0,06	0,02	30	0,0245	0,0037	0,0242	0,03466
Pipetas							
5	0,01	0,04	30	0,00408	0,00730	0,00242	0,00871
2	0,006	1,37E-3	10	0,00245	0,00043	0,00097	0,00267
1	0,006	9,72E-4	10	0,00245	0,00031	0,00048	0,00252
0,5	0,006	2,19E-3	10	0,00245	0,00069	0,00024	0,00256

Trabajos similares presentes en la bibliografía comparan la incertidumbre debido a la curva de calibración con la incertidumbre generada a partir del peso y dilución de la muestra a analizar. [2], [5]. En este caso esas etapas no forman parte del método ya que, en general, se determina el analito directamente sin ningún pretratamiento. La singularidad de este trabajo consiste en analizar la incertidumbre causada por la curva de calibración en sí misma, brindando herramientas para trazar el error más significativo de dicha variabilidad, en el caso de que sea considerable.

Conclusión

En el presente trabajo se calculó la incertidumbre expandida de la medición de concentración de ion fosfato en agua de consumo de acuerdo con la guía EURACHEM/CITAC, a partir de la realización de una curva de calibración, mediante el método de espectrofotometría de absorción molecular en el rango UV-visible. Se adoptó el modelo propuesto en la bibliografía, mediante el cual, la incertidumbre asociada al mensurando proviene únicamente de la variabilidad en la respuesta del instrumento de medición de la concentración del analito, lo que implica que no se cuantifica explícitamente la incertidumbre de la variabilidad en el eje x de la curva. Dicha conjetura se corroboró analizando la significancia de la incertidumbre de cada punto de la curva en la incertidumbre expandida del resultado final, advirtiéndose que no representa una omisión significativa. El modelo de ajuste $y=0,26x+0,001$ se obtuvo por el método de mínimos cuadrados con un coeficiente de determinación $R^2=0,9998$. La muestra analizada arrojó en promedio 0,099 unidades de absorbancia, correspondientes a $0,373 \pm 0,0088$ ppm de ion fosfato, con un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

Referencias

- EURACHEM/CITAC, (2012), guía CG4, “*Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*”, 3ra edición, QUAM.
- Ministerio de Economía, Fomento y Turismo (Chile), (2018), Manual de Inocuidad y Certificación, “*Guía de validación de métodos analíticos*”.
- ISO-IEC, (2008), guía 98-3, *Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995)*, 1ra edición.
- Secretaría de economía de los Estados Unidos Mexicanos, (2008), “*Proyecto de norma mexicana: Análisis de agua. –Determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Parte 1: Método espectrométrico de molibdato de amonio*”. Ángel de J. Morales-Ramirez, Elías Rángel-Salinas, Adán Ramirez-López, Héctor J. Dorantes-Rosales. (2012) “Metodología para el cálculo de la incertidumbre en la determinación de cobre por espectroscopia de absorción atómica” I.P.N-CIITEC, I.P.N.-ESIQUE, UAM-Azc. México D.F.

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UNA BOMBA PERISTÁLTICA DE CAUDAL VARIABLE PARA SU APLICACIÓN EN TÉCNICAS ANALÍTICAS DE LABORATORIO

Lucio Bea^a, Federico M. Córdoba^a, Joel F. Mercol^a, María E. Taverna^a, Mariana Bernard^a
^aGrupo de investigación sobre aplicaciones inteligentes, UTN, F R San Francisco, Av. de la
Universidad 501, San Francisco, Córdoba, Argentina.
*luciogbea@gmail.com

Resumen

Una bomba peristáltica es un tipo de bomba de desplazamiento positivo, capaz de transportar líquidos de forma limpia, al no entrar en contacto con los componentes de la bomba. El fluido es transportado por medio de un tubo flexible situado dentro de una cubierta circular. Estos dispositivos se emplean en equipos o instrumentos donde se requiere un caudal de fluido preciso y variable en ciertas ocasiones. Actualmente, el mercado ofrece este tipo de bombas con especificaciones determinadas, pero con costos inaccesibles para las universidades públicas. Por esa razón, el objetivo de este trabajo es desarrollar un modelo funcional de bomba peristáltica en la automatización de un titulador diseñado por el Grupo de Investigación sobre Aplicaciones Inteligentes (GISAI). La construcción y prueba de la bomba adaptada a las condiciones requeridas por el titulador, permite el desarrollo económico de equipos que optimicen las actividades de los laboratorios involucrados, recopilando además información que permita, a futuro, tomar decisiones estratégicas sobre los resultados obtenidos.

Palabras Claves: *bomba peristáltica, titulador automático, impresión 3D.*

Introducción

Las bombas peristálticas son dispositivos que se emplean para transportar diferentes tipos de líquidos. Existen muchas aplicaciones de estas bombas en el sector de medicina, laboratorios de I+D, farmacia y alimentos, entre otros [1]. En el área de las valoraciones potenciométricas, este tipo de bomba es empleada para la automatización del caudal del valorante que requiere la medición.

Existen varios estudios en relación al diseño y construcción de bombas peristálticas. En general, los trabajos reportados, analizan el principio de funcionamiento [2], la construcción [3] y las necesidades y especificaciones del diseño [4]. Leephakpreeda (2008) [5] menciona la importancia de las características de flujo de la bomba peristáltica para su diseño y uso óptimos. Koch et al. (2009) [6] discutieron sobre el diseño y las características de las microbombas basadas en tubos de polimetilsiloxano. Recientemente, Kommu et al. (2014) [1] reportaron la construcción de una bomba peristáltica usando un motor paso a paso y un microcontrolador LPC2148 para la automatización de la dosificación de valorante en valoraciones potenciométricas.

Nótese que existen relativamente pocos trabajos acerca del uso de bombas peristálticas y su funcionamiento en valoraciones potenciométricas. Por otro lado, actualmente las bombas comerciales en el área de titulación automática son generalmente de alto costo, lo que las vuelve inaccesibles para su uso en diversos proyectos dentro de las universidades públicas.

Por lo expuesto anteriormente, el objetivo de este trabajo es diseñar y construir una bomba peristáltica empleando para elaboración de la carcasa, tecnología de impresión 3D. Además, el dispositivo se utilizará para la automatización del control de caudal de valorante en el desarrollo de un prototipo de titulador automático.

Procedimiento experimental

El procedimiento experimental de este trabajo cuenta de dos partes que incluyen: 1) el diseño y construcción de la bomba y 2) el control del caudal del valorante.

1) *Diseño y construcción de la bomba peristáltica*

Para el diseño y construcción de la bomba, se consideró el trabajo realizado por Florez-Altamirano (2018) [7] y los estudios publicados por la organización independiente y sin fines de lucro “Fundación iGEM (International Genetically Engineered Machine)” [8].

En este sentido, se llevaron adelante los siguientes pasos:

- i) elección del motor, control de giro y velocidad del motor
- ii) elección de materiales para mangueras y carcasa

2) *Control del caudal de valorante*

A fin de chequear su correcto funcionamiento en la automatización del caudal de valorante, se efectuó la comunicación entre la bomba y el circuito electrónico. Esto permite hallar y variar la cantidad de caudal necesario para realizar los ensayos. A tales efectos, el caudal se adquiere por el módulo ESP32, que incluye un microprocesador dual Core de 32 bits y WiFi integrado. El ESP32 realiza las siguientes funciones: i) se comunica con la pantalla táctil, que brinda soporte a una interfaz de usuario; ii) controla el motor de la bomba; realiza la medición del potencial de un electrodo de pH; iii) controla el motor del agitador de la solución; iv) almacena los resultados en una memoria SD; y v) los muestra en una página web [9].

Resultados y discusión

A continuación, se muestran los resultados relacionados a las etapas metodológicas propuestas.

1) *Diseño y construcción de la bomba peristáltica*

El motor seleccionado para accionar la bomba es el motor paso a paso bipolar Nema 17 marca “Usongshine”, con un rango de voltaje apto de 5 a 36V, torque de 42 N.cm, máxima corriente 1,7A, de 1.8° por paso, lo que implica que para lograr una vuelta entera del eje (360°) el motor debe dar unos 200 pasos. Se eligió como controlador del motor el A4988, por su disponibilidad en el mercado y su bajo costo. Por otro lado, las prestaciones de control son ampliamente compatibles con el motor seleccionado permitiendo que, a través de un software desarrollado para tal fin, se pueda controlar la velocidad del motor. Esta velocidad influye directamente en el caudal de la bomba, lo que otorga la posibilidad de obtener una cantidad precisa del fluido necesario para las reacciones químicas, como así también para que la valoración inicie a una alta velocidad y vaya disminuyendo a medida que se acerca el punto final de la titulación.



Fig. 1. Motor Nema 17 “Usongshine”

El diseño de las piezas mecánicas se basó en una bomba peristáltica de precisión. Para el modelado 3D se empleó el software SolidWorks®. La impresión de la carcasa, rotor y cubeta exterior se realizó con ácido poliláctico (PLA) Grilon, que ofrece facilidad en la impresión a bajo costo y que, a su vez, no requiere de impresoras profesionales sofisticadas, presentando gran resistencia mecánica. Si bien este polímero no ofrece en general buena resistencia hacia el ataque de sustancias químicas, en el desarrollo de la carcasa no se requiere esta característica dado que el fluido no estará en contacto con ninguna parte mecánica, fluyendo permanentemente por el interior de los tubos flexibles. La figura 2 muestra las partes impresas de la bomba.

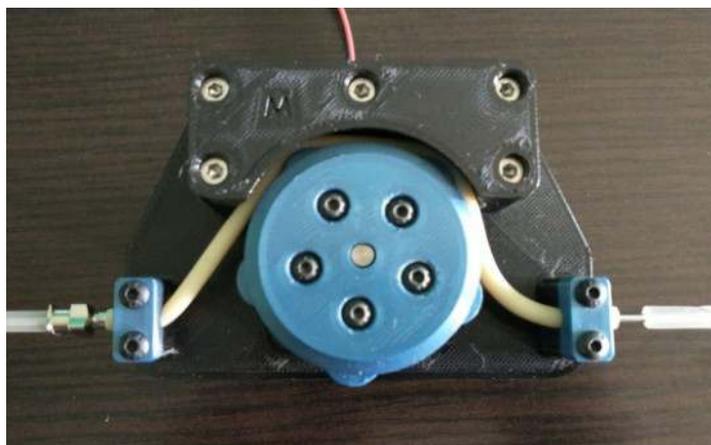


Fig. 2. Vista frontal de la bomba

En relación con la selección de tubos flexibles o mangueras, se utilizaron dos tipos. Por un lado, una manguera PharMed BPT (de alta calidad, resistencia química, diseñada especialmente para aplicaciones de bombas peristálticas de 4 mm de diámetro exterior y 0,8 mm de diámetro interior), se empleó en la cubierta circular interior que posee la bomba y que soportará las deformaciones cíclicas producidas por los rodillos del rotor. Gracias a las propiedades mencionadas, este tipo de material es capaz de otorgar una larga vida útil bajo dichas exigencias.

Por otro lado, se utilizaron mangueras genéricas de silicona (de 4mm diámetro exterior y 0.8mm diámetro interior) para los tramos de entrada y salida de la bomba, donde la única exigencia será la de transportar el valorante desde el recipiente contenedor hacia la entrada de la bomba, y luego desde la salida de la bomba hasta el recipiente de valoración, por lo cual no va a estar sometida a sobrecargas mecánicas excepto el flujo de paso de las diferentes soluciones de valorante por su interior. Esta decisión logra una reducción en el costo total de la bomba, ya que las mangueras genéricas tienen un precio considerablemente menor respecto de las PharMed BPT.

2) Control del caudal del valorante

Para verificar el funcionamiento de la bomba en el control de caudal de valorante se realizó el giro del rotor de manera manual y se observó que el líquido comenzó a ascender por la manguera de succión, circulando por la cavidad circular y descargando por el extremo opuesto. Cuando se detuvo el movimiento del rotor, el líquido dejó de fluir, lo que indica que la bomba cumple su función.

Para que la bomba dosifique los volúmenes requeridos por el usuario, es necesario obtener un valor que determine la cantidad de pasos del motor que se necesitan para que el volumen de fluido transportado sea de 1 mL (pasos/mL). En este caso se opta por tomar como unidad de volumen mL por ser la unidad de volumen más habitual en la metodología de titulación. Este valor no fue posible obtenerlo mediante fórmulas y/o software dado que depende de diversas variables que involucran tanto el diseño mecánico del motor como el del proceso de succión y que no pueden ser modelizadas mediante las técnicas aplicadas en este estudio. Por esta razón, se llevó adelante una serie de 10 dosificaciones, donde se le indicó a la bomba que realice una cierta

cantidad de pasos arbitraria, 2500 pasos, a una velocidad constante de 93,75 rpm, determinada esta por las características propias del motor seleccionado. El volumen dosificado en cada una de las etapas de la serie de medición se registró mediante pesaje sobre una balanza de precisión. En este proceso el fluido a dosificar fue agua de red domiciliaria, con una densidad estimada de 1 g/mL y se utilizó una balanza de dos decimales con un error de $\pm 0,01$ g, recogiendo el fluido en un vaso de precipitado previamente tarado. Luego de correr el programa, en cada dosificación se registró el peso y se taró nuevamente la balanza. Esta relación entre el número de pasos y las mediciones de masa, se reporta en la Tabla 1, y la serie de mediciones arroja un peso medio de 0,70 g con un desvío estándar de $\pm 0,01$ g.

Tabla 1. Dosificaciones para cálculo de paso

Dosificaciones N°	peso (gramos)
1	0,69
2	0,70
3	0,69
4	0,69
5	0,71
6	0,70
7	0,69
8	0,69
9	0,70
10	0,69

La ecuación 1.1 permite extrapolar la media de pesos registrada por la serie de mediciones en relación con el número de pasos elegidos, con el objetivo de encontrar el valor de pasos necesarios para la dosificación de 1 mL de valorante.

$$Pasos = Volumen \times \frac{pasos\ medidos}{Volumen\ medido} = 1\ mL \times \frac{2500}{0,70\ g} \times 1\ \frac{g}{mL} = 3571\ pasos \quad \text{Ecuación 1.1}$$

A raíz de esta medición se pudo determinar que se requieren de 3571 pasos en el motor para alcanzar la dosificación de $1,00 \pm 0,01$ mL.

Luego de obtener la cantidad de pasos necesaria, se realizaron nuevas series de medición con distintos volúmenes (5, 10 y 50 mL) para comprobar la precisión con la que dosifica la bomba, y se obtuvieron resultados equivalentes.

La siguiente prueba fue constatar la repetitividad de los ciclos de funcionamiento, ya que la misma es crítica para determinar si la bomba es apta para el proceso de titulación donde será requerida. Para ello se utilizó un control electrónico desarrollado exclusivamente para tal fin, y se programaron las secuencias en el controlador para que la bomba accione una cantidad determinada de pasos a la misma velocidad durante 10 dosificaciones de 1 mL. Los pesos de las 10 dosificaciones se registraron con el mismo procedimiento mencionado anteriormente. Los valores medidos para esta serie de 10 dosificaciones fueron exactamente 1 mL en cada repetición, lo que sugiere que la bomba es apta para el proceso de titulación.

Finalmente, durante las pruebas se revisó visual y sonoramente la bomba. No se observaron deformaciones ni fracturas en las partes poliméricas impresas en 3D, ni en el resto de las piezas comerciales.

Conclusiones

En esta primera etapa, se logró diseñar y construir una bomba peristáltica con una baja inversión económica con relación a las disponibles comercialmente. Además, se logró integrar la bomba peristáltica con los componentes eléctricos. En particular, la bomba permite dosificar caudales con una precisión del 98,58%. Siendo este resultado adecuado para la aplicación deseada. Esta actividad, implicó el trabajo colaborativo y la unión de modelos electromecánicos y electrónicos, para obtener una de las funcionalidades principales del titulador. Cabe resaltar, que las disciplinas mencionadas juegan un rol fundamental en la primera etapa de planificación y desarrollo del diseño del prototipo de titulador automático, estableciendo así la posibilidad de obtener datos concretos de ensayos de prueba, para futuros análisis a través de herramientas de aprendizaje automático.

Como trabajo a futuro se plantea el diseño que soporte todos los componentes mecánicos y eléctricos, brindando una estructura completa, robusta, limpia y compacta, cerrando de esta forma un producto final, capaz de utilizarse en laboratorios de servicios. La automatización realizada, puede pensarse para ser implementada en ambientes industriales, que necesiten un proceso similar al de titulación.

Agradecimientos

A los laboratorios de agua y suelo de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Francisco. A los integrantes del PID AMUTNSF0007673.

Bibliografía

- [1] A. Kommu, R. R. Kanchi and N. K. Uttarkar, "Design and development of microcontroller based peristaltic pump for automatic potentiometric titration," *2014 International Conference on Communication and Signal Processing*, Melmaruvathur, India, 2014, pp. 157-161, doi: 10.1109/ICCSP.2014.6949819.
- [2] Mohd Firdaus Bin Mansor, "Design and prototyping a peristaltic pump," 14 November, 2008.
- [3] Suhas R. Dhumal, S.S. kadam, " Design and Development of rotary Peristaltic Pump", *International Journal of Science and Advanced Technology*, vol.2, No.4, April 2012.
- [4] E.N. Aitavade, S.D. Patil, A.N. Kadam, T.S. Mulla, "An overview of Peristaltic pump Suitable for Handling of Various Slurries and Liquids", *Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 2012, pp: 19-24.
- [5] Thananchai Leephakpreeda, "Experimental studies on flow characteristics of Peristaltic pump", *Thammasat Inl. J. Sc. Tech.*, vol.13, No.4, oct-Dec 2008.
- [6] Corey Koch, Vicent Remcho, James Ingle, " PDMS and Tubing-based peristaltic micro pumps with direct actuation", *Sensors and actuators B* 135 (2009) pp:664-670.
- [7] Omar Flores Altamirano, Luis Contreras, Andrea Reynoso Tapia, (2018), "*Desarrollo de un prototipo de bomba peristáltica de bajo costo capaz de desplazar fluidos en ambos sentidos para diversas aplicaciones*", Universidad Iberoamericana Puebla, México.
- [8] The International Genetically Engineered Machine (iGEM), Precise Peristaltic Pump by iGEM_Aachen, November 01, 2017, www.thingiverse.com/thing:2619479.
- [9] Daniele, F., Córdoba, F., Anchino, L. Depetris, L., Bea, L., Mercol, J., SanMartino, M., Taverna, Ma. E., Yuan R., Pettiti J., Septiembre 2020, "Titulador Automático, una experiencia de trabajo interdisciplinar", *Jornada de Ciencia y Tecnología 2020*

DESARROLLO DE UN PROTOTIPO DE TITULADOR AUTOMÁTICO: VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDICIÓN DE PH

Lorenzo J. Depetris^a, Leonardo A. Anchino^a, Jessica P. Pettiti^a, Micaela A. Sanmartino^a, Fernando E. Daniele^a

^a Grupo de investigación sobre aplicaciones inteligentes, UTN, F R San Francisco, Av. de la Universidad 501, San Francisco, Córdoba, Argentina.

Resumen

En el presente trabajo, se realizó la validación del método de medición de pH para el desarrollo de un titulador automático. Para ello, se llevó a cabo el montaje de un electrodo de vidrio de pH conectado a un módulo de adaptador de señales, cuya salida fue procesada por un microcontrolador (ESP32). Mediante una interfaz desarrollada en una pantalla táctil, se llevó a cabo la calibración del instrumento utilizando muestras patrones "buffers" de pH 4, 7 y 10. Las mediciones se realizaron para todos los buffers hasta estabilización en la interfaz. Al finalizar el proceso, el microcontrolador calculó la recta de regresión que se ajusta a los valores medidos, lo que permitió obtener una ecuación que convierte cualquier valor leído por el ADC (convertor analógico digital) al valor de pH correspondiente. Los resultados mostraron que el error en la medición del potencial de salida del módulo de adaptación es de +/- 1 mV y luego de la conversión a pH el error es de +/- 0,1 pH a temperatura ambiente, es decir, la exactitud en la medición y la precisión luego de repetidas mediciones están dentro de los límites de tolerancia para el proceso de titulación.

Palabras clave: *titulador automático, medición de pH, validación.*

Introducción

La titulación es una técnica analítica que permite realizar la determinación cuantitativa de la concentración de una sustancia o grupo de sustancias químicas (analitos) en una muestra problema [1]. Para la determinación de la concentración de las sustancias desconocidas, se debe dar una reacción completa entre el analito y una sustancia de concentración conocida denominada titulante o valorante.

Generalmente, el punto final de la reacción se puede analizar mediante el cambio de color de indicadores o mediante la construcción de una curva de titulación característica en la cual se grafica volumen consumido de titulante vs pH.

El cambio de pH es producto de la reacción entre analito y titulante. La medición de pH se realiza mediante electrodos.

Un electrodo muy versátil, de amplio uso hoy en día, es el electrodo combinado que, como su nombre lo indica, combina dos electrodos en uno. Consiste de un electrodo de referencia y otro de vidrio, con los cuales se pueden realizar mediciones de pH fácilmente (Fig. 1).



Fig. 1. Electrodo combinado de pH de Ag/AgCl. [2]

El método determina el pH midiendo el potencial generado (en milivolts) y comparándolo con el electrodo de referencia, que genera un potencial constante e independiente del pH.

Si estas mediciones se realizan de forma manual, en general, demandan mucho tiempo y pueden ser fuente de error resultando deseable automatizar la operación.

Por otro lado, en la actualidad existen en el mercado tituladores automáticos, pero estos equipos son económicamente inaccesibles para universidades. Estas dificultades traen aparejada poca celeridad en la obtención de resultados de manera convencional y vuelve a los laboratorios universitarios poco competentes frente a la demanda de análisis.

En particular, la Facultad Regional San Francisco no cuenta con equipos automatizados para la realización de distintos ensayos. A fin de mejorar la calidad de los laboratorios de servicios de la Facultad, un grupo de trabajo interdisciplinar, que nuclea docentes y estudiantes de las distintas carreras en la Facultad, está trabajando en el diseño y construcción de un prototipo de titulador automático.

Así, este trabajo busca validar la medición de pH del futuro prototipo de titulador. Para ello, se realizó el montaje de un electrodo de pH combinado comercial conectado a un módulo adaptador de señales, cuya salida es procesada por un microcontrolador (Fig. 2.). El valor de pH obtenido fue mostrado en una pantalla LCD. La calibración del sistema se realizó utilizando muestras patrones "buffers" de pH 4, 7, y 10.



Fig. 2. Montaje del prototipo de prueba para la calibración.

Contenido

A- Descripción y funcionamiento del electrodo

En este trabajo, se emplea el electrodo comercial marca HANNA, modelo HI 1230B. Específicamente, este electrodo es de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio que se ha saturado con cloruro de plata:



El potencial de electrodo está dado por la semirreacción:



Para la validación del electrodo, se empleó la Ecuación de Nerst [3] que reporta la diferencia de potencial:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]_C}{\sqrt{[\text{H}_2]_C}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]_M}{\sqrt{[\text{H}_2]_M}} \quad (3)$$

Donde:

R: constante de los gases ideales.

F: constante de Faraday.

$[\text{H}^+]_C$: concentración del ion H^+ en la celda de concentración.

$[\text{H}^+]_M$: concentración del ion H^+ en la muestra desconocida.

$[\text{H}_2]_C$: concentración de hidrógeno en la celda de concentración.

$[\text{H}_2]_M$: concentración de hidrógeno en la muestra desconocida.

Las concentraciones son molares (moles/litro). El primer término de la ecuación (3) se puede interpretar como el potencial estándar (E_0). Si la presión del hidrógeno gaseoso fuese 1 atmósfera, el denominador del término bajo logaritmo sería 1 y el potencial es solamente dependiente de la concentración de hidrógeno ionizado en la celda que contiene la muestra. Así:

$$E_H = E_0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]_m \quad (4)$$

Usando el logaritmo en base 10 de la ecuación 3 obtenemos:

$$E_H = E_0 - 2,3026 \frac{RT}{F} \log [\text{H}^+]_m \quad (5)$$

Empleando la definición de pH:

$$E_H = E_0 - 2,3026 \frac{RT}{F} pH \quad (6)$$

a 25 °C (298,15 K) y con los valores de las constantes, reemplazando en la ecuación (6), se tiene:

$$E_H = E_0 + (0,05917V)pH \quad (7)$$

La ecuación 7 permite hallar una relación lineal entre el pH y el potencial de la membrana.

B- Procesamiento de la señal

El electrodo entrega una señal eléctrica débil, por lo cual se debe contar con un sistema de adquisición que presente una impedancia de entrada alta. Además, la diferencia de tensión producida entre el electrodo de muestra y de el de referencia es del orden de los milivoltios, por esa razón es necesario utilizar un circuito amplificador que eleve el nivel de tensión de tal manera que el conversor A/D obtenga valores acordes.

Para la construcción del prototipo se seleccionó el módulo comercial PH-4502C (Fig. 3), que incluye el circuito de adaptación de señal para el electrodo y un circuito de medición de la temperatura, que permite hacer un ajuste del valor del pH cuando se trabaja con muestras a temperatura ambiente.



Fig. 3. Módulo de adaptación de señal PH-4502C. [4]

El módulo PH-4502C está formado por dos etapas. En la Fig. 4 se observa la etapa de amplificación de la señal, la cual utiliza un amplificador operacional con una configuración del tipo no inversor y con una ganancia de 2.

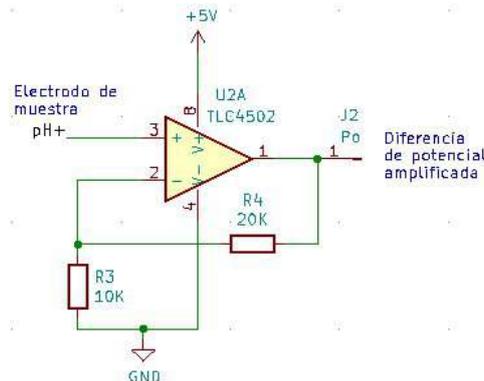


Fig. 4. Etapa de amplificación.

En la Fig. 5 se muestra la etapa que permite regular la tensión de referencia. Está formado por un amplificador operacional en configuración de seguidor de tensión y un divisor resistivo con un potenciómetro que permite calibrar el nivel de tensión para evitar valores negativos en la salida del circuito.

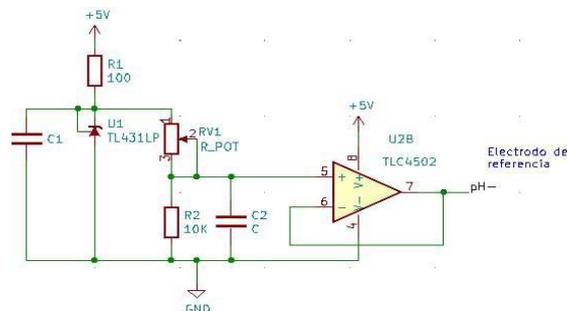


Fig. 5. Etapa de referencia.

El conversor analógico digital (ADC) que está integrado en el microcontrolador se encarga de digitalizar la señal analógica que entrega el módulo adaptador de señal para que pueda ser

procesada y convertida a pH. El microcontrolador utilizado es el ESP32, que integra un conversor analógico del tipo SAR de 12 bits.

C- Proceso de calibración

Mediante una interfaz desarrollada en una pantalla táctil, el usuario puede realizar la calibración del instrumento utilizando buffers de pH 4, 7 y 10. El proceso consiste en seleccionar el valor del buffer a utilizar, colocar el electrodo en el buffer y esperar un tiempo hasta que la medición se estabilice. Una vez que la medición sea estable, el usuario debe presionar Guardar, como muestra la figura 6, y proseguir con el resto de los buffers. Al finalizar el proceso, el microcontrolador calcula la recta de regresión que se ajusta a los valores medidos, lo que permite obtener una ecuación que convierte cualquier valor leído por el ADC al valor de pH correspondiente.



Fig. 6. Pantalla de medición durante la calibración.

Resultados

Para la validación del prototipo se procedió a realizar el proceso de calibración, y se documentaron las mediciones correspondientes a la salida del módulo de adaptación y al valor leído por el conversor analógico digital para una temperatura de 25° C. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados obtenidos durante el proceso de calibración.

Buffer [pH]	Potencial a la salida del módulo de adaptación [V]	Diferencia de potencial leído por el ADC. 3,5 V = 4095
4	2,635	3050
7	2,172	2455
10	1,877	2120

Con los datos obtenidos, se graficó la recta de ajuste que relaciona el valor de pH con el valor de medido por el ADC, según muestra la Fig. 7.

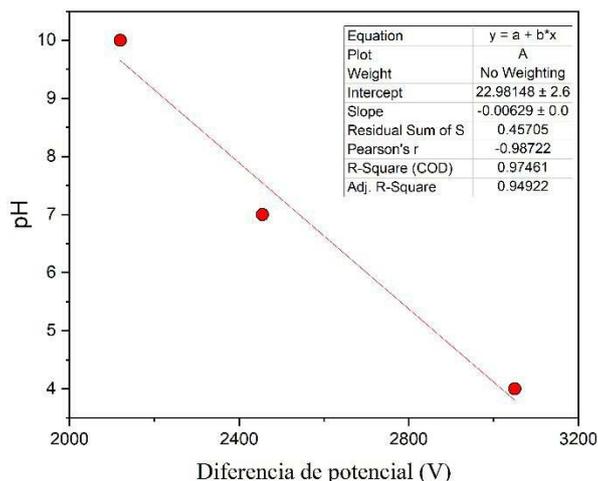


Fig. 7. Relación entre el pH y el valor convertido por el ADC.

La ecuación obtenida en el proceso de calibración derivada de la ecuación de Nernst permite calcular el pH para cualquier señal de entrada es la siguiente:

$$pH = -0,0063valorADC + 22,98 \quad (8)$$

Donde valorADC es el valor de lectura del conversor analógico digital que varía de 0 (para una lectura de 0 V) a 4095 (para una lectura de 3,5 V). Esta ecuación es la que utilizará el microcontrolador para calcular el valor de pH durante el proceso de titulación.

Luego de repetir el proceso de calibración se obtuvo que el error en la medición del potencial de salida del módulo de adaptación es de +/- 1 mV y luego de la conversión a pH el error es de +/- 0,1 pH a temperatura ambiente. Se observa la etapa de conversión introduce un error el cual podrá reducirse en la construcción del dispositivo final mediante una etapa de filtro en el punto donde el ADC toma la señal (Espressif) [5].

Conclusiones

En este trabajo se realizó el montaje de un electrodo comercial con un microcontrolador. Mediante el empleo de la ecuación de Nernst, se pudo cotejar que la exactitud en la medición y la precisión luego de repetidas mediciones están dentro de los límites de tolerancia para el proceso de titulación. En trabajos futuros, se pretende llevar adelante titulaciones para construir con el sistema curvas de titulación y realizar el montaje con el resto de los componentes a fin de generar un prototipo de titulador automático accesible para los laboratorios de servicio de la Universidad.

Referencias

- [1] Skoog D. A., West D. M, Holler J., Crouch S. R., 2015. Fundamentos de Química Analítica. 9a. Ed.
- [2] Lyl M. Ciganda, 2004. Electrodo para medir pH.
- [3]http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ELECTRODOSDEMEDIDAYDEREFERENCIA_22645.pdf
- [4] <https://electronperdido.com/shop/sensores/quimicos/sensor-ph-4502c/>
- [5]Espressif. Analog to Digital Converter: Minimizing Noise. ESP-IDF <https://docs.espressif.com/projects/esp-idf/en/latest/esp32/api-reference/peripherals/adc.html#minimizing-noise>

ENCRIPCIÓN DE DATOS MEDIANTE EL CIFRADO DE HILL: RECURSO DIDÁCTICO PARA MATRICES INVERTIBLES

Luciano N, Cancellieri**, Luciano Savoie**, Ernesto Klimovsky*, Mercedes Gaitán*
*Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Paraná.
Avenida Almafuerde 1033 (3100) Paraná, Entre Ríos, Argentina*

*Tutor, **Autor en correspondencia
cancellieriln@gmail.com - erklimo@gmail.com

Resumen

El objetivo de este trabajo es presentar un método didáctico complementario en la cátedra Álgebra y Geometría Analítica (AyGA), destinado a estudiantes de Ingeniería Electrónica. Se busca contribuir a generar competencias genéricas de las establecidas por el Consejo Federal de Decanos de Ingeniería (CONFEDI) para un ingeniero. Para la conformación de esta herramienta educativa, se recurre a una aplicación en el campo de la Ingeniería que consta del empleo de Álgebra Lineal para la encriptación de datos, focalizado en la utilización de matrices invertibles. En este desarrollo se incluyen conceptos introductorios de la cátedra Sistemas de Comunicaciones y también se incorporan recursos de software que se desprenden de la cátedra Informática I, lo que permite realizar una articulación interdisciplinar con AyGA. Como resultado, se obtuvo un recurso didáctico para la enseñanza. Se elaboró la resolución analítica de una aplicación práctica y, además, se logró la implementación del algoritmo matemático desarrollado en una aplicación de software. La labor realizada muestra una aplicación del Álgebra Lineal en el área de la Ingeniería, reafirmando la importancia de que el estudiante en el aula adquiera la noción de la relevancia de esta materia en su carrera universitaria.

Introducción

La presente investigación se desarrolla dentro del PID “Aportes de Matemática Aplicada en Ingeniería sustentados en elementos de Álgebra Lineal” enmarcado en el Grupo de Investigación en la Enseñanza de la Matemática en Carreras de Ingeniería (GIEMCI). En la misma se busca que el contenido matemático desarrollado en la cátedra AyGA trascienda hacia una implementación práctica en la que los estudiantes tomen contacto con situaciones reales del campo de la ingeniería. Esto tiene como finalidad despertar el interés de éstos, a la vez que se los introduce en distintas ramas de la Ingeniería Electrónica logrando una articulación multidisciplinar y una mejora de sus desarrollos por competencias, que se definen según el Consejo Federal de Decanos de Ingeniería (CONFEDI) como “la capacidad de articular eficazmente un conjunto de esquemas (estructuras mentales) y valores, permitiendo movilizar (poner a disposición) distintos saberes, en un determinado contexto con el fin de resolver situaciones profesionales” (CONFEDI, 2008, p.6). Se propone el cifrado de datos a partir del método de Hill utilizando una matriz invertible clave, con la que a través de operaciones algebraicas se logra la encriptación. A fin de simplificar el desarrollo, la información que se procede a cifrar es una imagen en escala de grises. El cifrado se obtiene implementando una serie de comandos del software matemático MatLab.

Cifrado

El manejo de la información cumple un rol fundamental en la vida de cada ser humano. Una técnica que se ha desarrollado es la criptografía:

La cual a lo largo de la historia del hombre ha jugado un papel fundamental, a partir de la necesidad de intercambiar información de forma confidencial. Actualmente, con la evolución de las tecnologías de la información y de la comunicación, esta necesidad se encuentra presente en aspectos de nuestra vida cotidiana “[...]”, con la finalidad de que información sensible “[...]”, no sea interceptada de forma fraudulenta. (Cancellieri et al., 2020, p.1)

En el desarrollo expuesto se recurre a utilizar el Cifrado de Hill, el mismo “fue inventado, basándose en el álgebra lineal, por el matemático norteamericano Lester S. Hill en 1929” (Ibáñez, 2017, p.2). Este método permite cifrar texto reemplazando cada letra del alfabeto por un valor numérico, fragmentando el mensaje en vectores de tamaño m y multiplicándolos por una matriz clave $K_{m \times m}$ invertible. Luego, al multiplicar los vectores de texto cifrado por la inversa de la matriz clave K , se recuperan los vectores que contienen el mensaje original por definición de matriz inversa. En esta ocasión el desarrollo consta de cifrar una imagen en escala de grises ya que se codifica de manera similar.

Desarrollo algebraico

En esta adaptación del Cifrado de Hill para encriptar imágenes en escala de grises, se representa el valor de gris de cada píxel de la imagen original (Fig.1) en una matriz O . En este caso la matriz O será de 486×486 debido a que ese es el tamaño original. El nivel de gris de cada píxel puede tomar valores entre 0 y 255, por lo que las operaciones se realizan en módulo 256 con la finalidad de trabajar siempre con niveles de gris válidos.

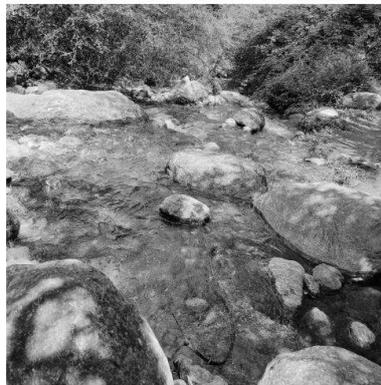


Figura 1: Imagen original.

Para realizar el cifrado se propone una matriz clave K de 3×3 , la cual deberá cumplir las siguientes condiciones algebraicas (con $n=256$):

* K debe tener una matriz inversa K^{-1} .

* $\text{mcd}(|K|, n) = 1$, es decir el determinante de la matriz debe ser primo relativo con n . (Arguello et al., 2015, p.61).

Un ejemplo de matriz clave es la siguiente:

$$K = \begin{pmatrix} 9 & 2 & 2 \\ 4 & 6 & 5 \\ 8 & 9 & 8 \end{pmatrix}$$

Se comprueba si la matriz cumple las condiciones necesarias para utilizarla en el cifrado calculando su determinante:

$$\det K = \begin{vmatrix} 9 & 2 & 2 \\ 4 & 6 & 5 \\ 8 & 9 & 8 \end{vmatrix} = 9 \cdot 6 \cdot 8 + 2 \cdot 5 \cdot 8 + 4 \cdot 9 \cdot 2 - 2 \cdot 6 \cdot 8 - 2 \cdot 4 \cdot 8 - 5 \cdot 9 \cdot 9 = 19 \text{ mod } 256 = 19$$

Como $\det K = 19 \neq 0$, la matriz K es invertible. Además, $\det K$ es primo relativo del módulo ($\text{mcd}(19, 256) = 1$), entonces posee inverso multiplicativo módulo 256.

El método adoptado para implementar el cifrado consta de recorrer la matriz O que contiene los valores de gris de la imagen original, agrupándolos en vectores V de 3×1 , multiplicándolos matricialmente por la matriz clave K de 3×3 y guardándolos en una matriz vacía C que finalmente

contendrá la imagen cifrada. Para la imagen seleccionada (Fig.1) los 3 primeros valores son 143, 107 y 131. A modo de ejemplo se expone el proceso de cifrado para los mismos:

$$K V = \begin{pmatrix} 9 & 2 & 2 \\ 4 & 6 & 5 \\ 8 & 9 & 8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 143 \\ 107 \\ 131 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1763 \\ 1869 \\ 3155 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 227 \\ 77 \\ 83 \end{pmatrix} \pmod{256} = Y$$

Como se aprecia en la ecuación anterior, se reemplazan los valores de nivel de gris originales por nuevos valores módulo 256 correspondientes al cifrado de la imagen en el vector Y de 3×1 .

Para realizar el descifrado se recorre la matriz C que contiene la imagen cifrada de la misma manera que anteriormente se recorrió la matriz O . Para recuperar la imagen original se multiplica matricialmente cada vector de C de 3×1 por la inversa de la matriz clave K^{-1} . Para ejemplificar descifraremos los 3 valores encriptados en la última ecuación. Primero se calcula la matriz K^{-1} :

$$K^{-1} = \frac{(\text{adj}(A))^t}{|A|} = \begin{pmatrix} \frac{3}{19} & \frac{2}{19} & \frac{-2}{19} \\ \frac{8}{19} & \frac{56}{19} & \frac{-37}{19} \\ \frac{-12}{19} & \frac{-65}{19} & \frac{46}{19} \end{pmatrix}$$

Siendo 27 el inverso multiplicativo de 19 módulo 256:

$$19 \cdot 27 = 513 \pmod{256} = 1$$

$$K^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{3}{19} & \frac{2}{19} & \frac{-2}{19} \\ \frac{8}{19} & \frac{56}{19} & \frac{-37}{19} \\ \frac{-12}{19} & \frac{-65}{19} & \frac{46}{19} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3x27 & 2x27 & -2x27 \\ 8x27 & 56x27 & -37x27 \\ -12x27 & -65x27 & 46x27 \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} 81 & 54 & -54 \\ 216 & 1512 & -999 \\ -324 & -1755 & 1242 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 81 & 54 & 202 \\ 216 & 232 & 25 \\ 188 & 37 & 218 \end{pmatrix} \pmod{256}$$

Consecuentemente se recuperan los valores iniciales por multiplicación de matrices:

$$K^{-1} Y = \begin{pmatrix} 81 & 54 & 202 \\ 216 & 232 & 25 \\ 188 & 37 & 218 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 227 \\ 77 \\ 83 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 39311 \\ 68971 \\ 63619 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 143 \\ 107 \\ 131 \end{pmatrix} \pmod{256}$$

Posterior a esta comprobación numérica y siguiendo la metodología expuesta, se procede a implementarla en un software de cálculo para concretar la prueba. Se utilizan los mismos valores correspondientes a la matriz K y K^{-1} .

Implementación en Matlab

Para la aplicación en software se recurre a utilizar un programa especializado en cálculo: Matlab (Laboratorio Matricial), el cual "es un sistema interactivo, cuyo 'dato básico' es un arreglo que no requiere dimensionamiento. Permite resolver problemas técnicos, especialmente aquellos con formulaciones de matriz y vector, en menos tiempo del que demandan otros lenguajes como C o Fortran" (Giner, 2008, p.10).

La ventaja de utilizar Matlab es su “parecido a lenguajes de alto nivel como BASIC o C. Esto permite que el usuario pueda agrupar sentencias que utiliza frecuentemente dentro de un programa que puede ser invocado posteriormente” (Arahal, 2008, p.113).

Al programar en Matlab se utilizan recursos básicos de programación como bifurcaciones, bucles, funciones y manejo de datos del tipo: cadena de caracteres, vectores y matrices. Esto nos permite incorporar conocimientos que pertenecen a la asignatura Informática I. Además, la selección de esta herramienta informática se fundamenta a partir de reconocerse muy utilizada en materias del ciclo superior de Ingeniería Electrónica como Análisis de Señales y Sistemas, Sistemas de Comunicaciones, Técnicas Digitales III y la materia electiva Procesamiento Digital de Imágenes.

Para la implementación, es necesario recurrir a algunas instrucciones que posee MatLab vinculadas al Procesamiento Digital de Imágenes, las cuales se encuentran resumidas en la Fig.2:

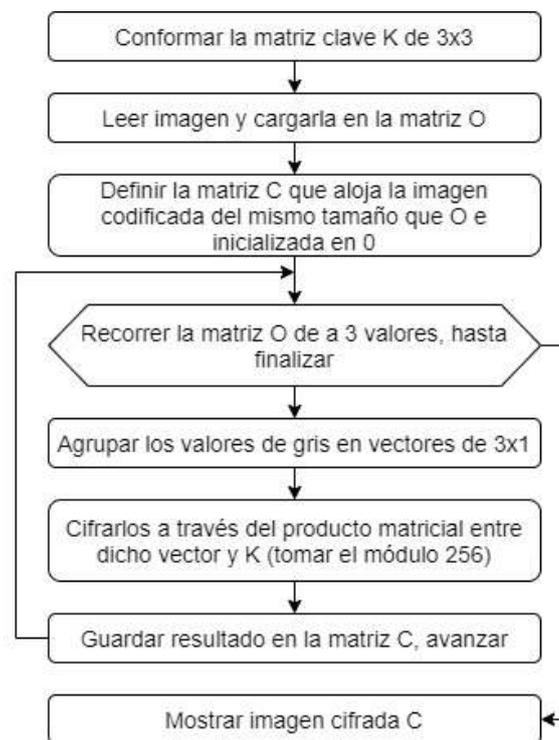


Figura 2: Algoritmo de Cifrado

En la Fig.3, se tiene a la izquierda la imagen original (Fig. 1), y a la derecha se grafica la imagen encriptada luego de que se le aplica el procesamiento descrito en Fig. 2. Se concluye en una imagen cifrada en la que a simple vista no es posible reconocer su contenido inicial.

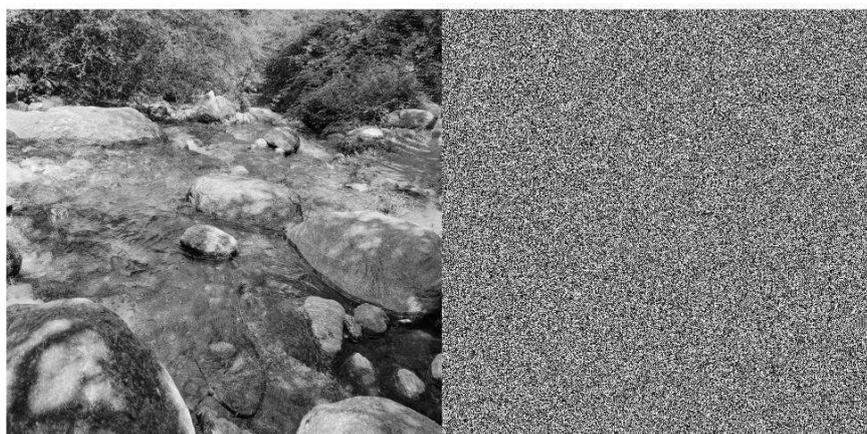


Figura 3: Original (izquierda) Encriptada (derecha).

Una vez que se obtiene la imagen correctamente cifrada, se procede a utilizar el método algebraico para el descifrado en Matlab con el algoritmo ilustrado en la Fig.4.

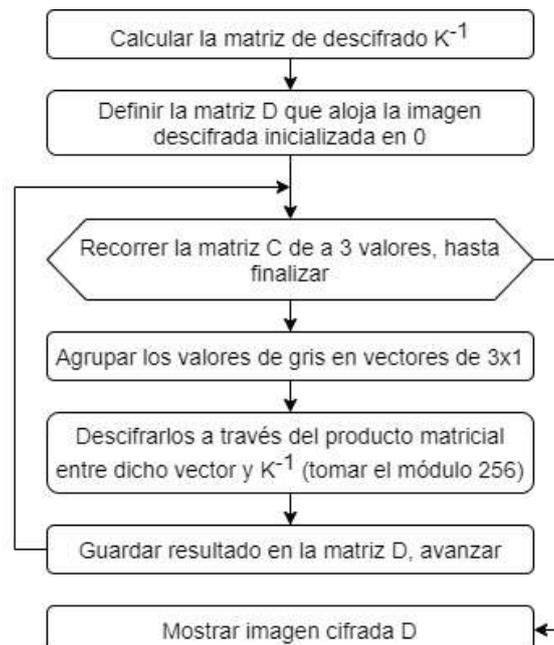


Figura 4: Algoritmo de Descifrado.

Finalmente se observa la imagen recuperada satisfactoriamente con el descifrado ejecutado en Fig.5.

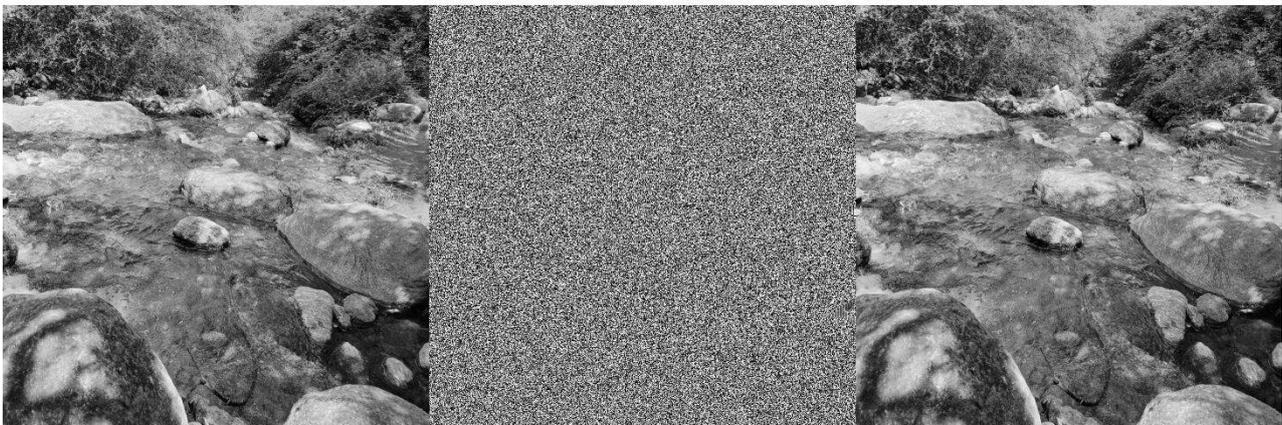


Figura 5: Imagen Original (izquierda) Imagen Cifrada (centro) Imagen Descifrada (Derecha).

Conclusiones

Se obtuvo una aplicación práctica didáctica de matrices invertibles y producto matricial que les permite a los estudiantes tomar noción de la utilidad de estos temas, a la vez que se mejoran sus competencias y se incorporan conocimientos introductorios a distintas asignaturas y ramas de Ingeniería Electrónica.

El recurso logrado muestra de forma gráfica y llamativa los resultados tanto parciales como totales que se obtienen al valerse de los algoritmos desarrollados en una aplicación de software, invitando a los estudiantes a tomar la iniciativa de familiarizarse con los distintos tópicos tratados.

La tarea desarrollada posee un gran potencial para la propuesta de actividades asíncronas complementarias al desarrollo del dictado de clases. Dicho esto, la propuesta toma aún mayor relevancia en el contexto de actualidad, donde producto de la pandemia de COVID-19 prevalecen

las clases virtuales y todas las herramientas que despierten el interés en el estudiantado son de gran utilidad a fines de evitar la deserción o dificultades de atención en el aprendizaje durante el transcurso de los años iniciales de las carreras universitarias.

Trabajo futuro

Como mejora y ampliación de la metodología se plantea realizar el cifrado a través de una matriz clave K dinámica, es decir, que varíe con cada encriptación que se realiza, reduciendo así la probabilidad que la clave sea descubierta. Una variante que mejora la seguridad del sistema, a la vez que incrementa la complejidad algebraica, es aumentar el tamaño de la matriz clave. Otra opción es la utilización de algoritmos de cifrado más complejos, donde se permite un mayor desarrollo tanto del contenido matemático como el referido a la encriptación. Como última alternativa se propone utilizar imágenes en color u otro tipo de dato codificable con el objetivo de diversificar las aplicaciones de la metodología.

Referencias

Arahal M.R. (2008). Fundamentos de informática para Ingeniería Aeronáutica. Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Sevilla. Recuperado de: <http://www.esi2.us.es/~jaar/Datos/FIA/FIA.pdf>.

Arguello, N., Molano, T., Rojas, V & Medina, I. (agosto de 2015). Encriptación de imágenes aplicando el método de Hill. III Encuentro Internacional de Matemáticas, Estadística y Educación Matemática. Conferencia llevada a cabo en el congreso Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Duitama, Colombia.

Cancellieri, L., Savoie, L., Klimovsky, E., y Gaitán, M. (septiembre de 2020). Criptografía: una aplicación sustentada en álgebra lineal para la educación matemática en ingeniería. Comunicación presentada en XLIII Reunión de Educación Matemática, virtUMA 2020, Reunión Anual Unión Matemática Argentina.

Consejo Federal de Decanos de Ingeniería. (2008). Resumen XLI plenario CONFEDI. Recuperado de <https://www.utn.edu.ar/images/Secretarias/SGral/ReformaAcademica/B1-Competencias-Genericas-de-Egreso-del-Ingeniero-Iberoamericano.pdf>

Giner, S. (2008). Curso de Matlab Entorno interactivo de cálculo y visualización vinculado a un lenguaje de programación de alto nivel. Área Departamental Ingeniería Química Facultad de Ingeniería-UNLP. Recuperado de: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/15919/Documento_completo.pdf?sequence=1#:~:text=MATLAB%20es%20un%20sistema%20interactivo,lenguajes%20como%20C%20o%20Fortran

Ibáñez, R. (2017). Criptografía con matrices, el cifrado de Hill. Cuaderno de cultura científica. Recuperado de: <https://culturacientifica.com/2017/01/11/criptografia-matrices-cifrado-hill/>.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS TERMORRÍGIDOS BIOGÉNICOS OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE SOJA EPOXIDADO Y ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS NATURALES

Autores: Tomás Bonetto¹, Marcos Mongi¹

Tutores: Virginia Gonzalez Estevez², Silvia A. Moyano², Matías L. Picchio^{2,3}

¹ UTN FRVM, estudiante Ing. Química, Av. Universidad 450, Villa María, Córdoba, Argentina

² GIDAIQ, UTN FRVM, Av. Universidad 450, Villa María, Córdoba, Argentina

³ IPQA, UNC-CONICET. Haya de la Torre y Medina Allende, Córdoba, Córdoba, Argentina.

E-mail: tomasbonetto@hotmail.com

Resumen

Se sintetizaron redes poliméricas completamente naturales a través de un proceso de curado no catalizado de aceite de soja epoxidado (ESO), empleando una serie de ácidos dicarboxílicos (ADC) de origen natural (de C4, C6, C10 y un diácido graso bio-derivado de C36). Se estudió el efecto de la longitud de cadena de los agentes de curado utilizados sobre las propiedades finales de los polímeros y su capacidad de degradación. Las características de estos materiales fueron investigadas a través de FTIR, análisis térmico y ensayos reológicos. Los resultados indican que, a medida que se incrementa la longitud de cadena de los ADC, la temperatura de transición vítrea y el módulo elástico de corte de los polímeros epoxi basados en ESO disminuyen, mientras que el rango viscoelástico lineal y la estabilidad térmica se incrementa. Los termorrígidos epoxi resultaron completamente solubles en soluciones acuosas alcalinas, mientras que, en los ensayos biológicos, ninguno de ellos resultó degradado en el tiempo de estudio; esto indicaría que su impacto ambiental sería leve. En general, los materiales sintetizados mostraron un desempeño térmico y mecánico excelente y tienen gran potencial para ser utilizados como recubrimientos de origen biológico.

Palabras clave: Aceite de soja epoxidado, Ácidos dicarboxílicos naturales, Polímeros termorrígidos biobasados

Introducción

En un contexto en el que el mercado de petróleo enfrenta grandes desafíos y en el que los daños ambientales asociados con la contaminación por residuos plásticos son cada vez más importantes, la síntesis de polímeros derivados de recursos renovables está ganando un gran interés (Meier *et al.*, 2007; Xia y Larock, 2010; Altuna *et al.*, 2013). En comparación con los termoplásticos biobasados, que han mostrado un rápido crecimiento en el mercado de los polímeros (Ding *et al.*, 2015), los materiales termorrígidos, derivados de compuestos naturales, han sido menos estudiados. En particular, las resinas epoxi son una clase importante de polímeros termorrígidos debido a su estabilidad dimensional y térmica superiores, buena procesabilidad y rendimiento optimizable para las propiedades finales deseadas (Ma y Webster, 2015). Los aceites vegetales ofrecen algunas ventajas para el desarrollo de nuevos polímeros bioderivados frente a otros tipos de materias primas renovables existentes, como por ejemplo su producción mundial a grandes escalas (Wang y Schuman, 2014; Gandini *et al.*, 2016). El aceite de soja es un aceite vegetal importante con múltiples aplicaciones industriales que van desde recubrimientos, pinturas y jabones hasta lubricantes. La epoxidación de los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos del aceite de soja permite la fabricación de aceite de soja epoxidado (ESO). Una aplicación industrial importante del ESO es su utilización como plastificante verde para varios polímeros. El ESO, comercialmente disponible en nuestro país, puede ser utilizado para la fabricación de polímeros termorrígidos epoxi, mediante la polimerización catiónica o curado por medio de pequeños compuestos multifuncionales. El uso de agentes de curado derivados de la biomasa que conduzcan a la síntesis de polímeros epoxi completamente biogénicos, renovables y ambientalmente seguros, ha cobrado notoriedad en los últimos años: Altuna *et al.* (2013) utilizaron soluciones acuosas de ácido cítrico para obtener polímeros epoxi de

ESO auto-reparables. El ácido cítrico también fue utilizado como agente de curado en la preparación de nanocompuestos epoxi derivados del ESO conteniendo nanotubos de carbono (Gogoi *et al.*, 2015). Jian *et al.* (2017) y más recientemente, Li *et al.* (2018) han preparado termorrígidos epoxi de alto rendimiento usando oligómeros de poliamida 1010 con funcionalidad dicarboxilo y diamino, a partir de aceite de ricino, como agentes de curado para el ESO. Algunos ácidos dicarboxílicos (ADC) alifáticos como el ácido succínico (SUA), el ácido adípico (ADA) y el ácido sebácico (SEA), pueden obtenerse fácilmente a través de rutas biológicas y constituyen agentes de curado sostenibles. Muy recientemente, el SEA ha sido considerado para la síntesis de resinas epoxi rígidas a partir de mezclas de ESO y diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Mashouf Roudsari *et al.*, 2014) o poli(ácido láctico) (PLA) (Zhao *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2018). Si bien algunos ADC biobasados han sido ampliamente estudiados como agentes de curado de aceite de lino epoxidado (Ding *et al.*, 2015), no existe literatura en la que se reporten estudios exhaustivos que involucren el uso de estas moléculas naturales para preparar polímeros epoxi basados en ESO totalmente verdes. En estas circunstancias, resulta interesante desarrollar un estudio completo de las propiedades de termorrígidos biobasados a partir de ESO y ADC naturales. Así, este trabajo presenta la síntesis de redes poliméricas completamente naturales a través de un proceso de curado no catalizado de ESO, empleando una serie de ADC de origen natural (de C4, C6, C10 y un diácido graso bio-derivado de C36). Se estudió en profundidad el efecto de la longitud de cadena de los agentes de curado utilizados sobre las propiedades finales de las redes entrecruzadas basadas en ESO con la finalidad de ampliar el conocimiento en relación al desarrollo de nuevos polímeros sostenibles a partir de aceites vegetales.

Materiales

El ESO (índice de yodo = 2,3; peso molecular promedio = 940 Da; funcionalidad promedio = 4,5 epóxidos por triglicérido) fue amablemente donado por Unipox S.A. (Buenos Aires, Argentina). El ácido succínico (SUA, BioXtra, $\geq 99.0\%$), el ácido adípico (ADA, BioXtra, $\geq 99.0\%$) y el ácido sebácico (SEA, 99%) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, mientras que el diácido graso bio-derivado Pripol 1010 (DC36, peso molecular promedio = 565 Da) fue amablemente provisto por Croda (Buenos Aires, Argentina). El compost Terraferil (25 - 30% materia orgánica y 40 - 45% humedad) fue adquirido comercialmente. Todos los reactivos fueron usados como se recibieron, sin ninguna purificación adicional. Se utilizó agua doblemente desionizada (DDW) durante todo el trabajo.

Métodos

Síntesis de redes epoxi basadas en ESO

Todas las muestras se prepararon con una relación estequiométrica equimolar de grupos carboxílicos/grupos epoxi. Para los sistemas de curado ESO-SUA, y ESO-ADA, los ácidos se disolvieron en DDW y se mezclaron con ESO para formar una emulsión agua/aceite. Las mezclas se pre-reaccionaron bajo agitación a 90 °C durante un tiempo, se vertieron en moldes de silicona y se curaron en estufa a 160 °C durante la noche. Los agentes SEA y DC36, insolubles en agua, se agregaron directamente al ESO, se agitaron a temperatura ambiente durante 30 minutos para obtener una mezcla uniforme y luego se curaron a 170° C durante la noche. Las composiciones de alimentación y las condiciones de pre-reacción se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones de alimentación y condiciones de pre-reacción para la síntesis de termorrígidos biobasados.

Muestra	ACD	Peso ESO/ADC/H ₂ O (g)	Condiciones previas
ESO-SUA	Ácido succínico	1/0,236/0,561	90°C/30 min.
ESO-ADA	Ácido adípico	1/0,262/1	90°C/30 min.
ESO-SEA	Ácido sebácico	1/0.404/0	-
ESO-DC36	Pripol 1010	1/1,130/0	-

Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de los materiales fueron obtenidos en un microscopio infrarrojo Nicolet iN10 (Thermo Fisher Scientific) en el rango de 4000 - 600 cm^{-1} . Las mediciones se obtuvieron a partir de 30 exploraciones con una resolución de 4 cm^{-1} .

Propiedades reológicas

El comportamiento viscoelástico de los materiales se estudió mediante análisis termo-mecánico dinámico (DMTA) en un reómetro rotacional Anton Paar Physica MC301 con geometría de placa paralela (8 mm de diámetro). Se ensayaron discos de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor. La temperatura se varió de -30 a 90° C con una velocidad de calentamiento de 2° C/min. Los experimentos se llevaron a cabo a 1 Hz, 0,1% de deformación y 4 N de fuerza normal. Previamente, se midió el rango viscoelástico lineal (LVR) de las muestras con ensayos de barrido de amplitud.

Propiedades térmicas

La temperatura de transición vítrea (T_g) de las redes poliméricas (muestras de 8 - 10 mg) se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de -40 a 70° C con una velocidad de calentamiento de 10° C/min, usando un calorímetro de barrido diferencial Q2000 (TA Instruments). La estabilidad térmica de los materiales se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA) en una termobalanza TGA Q500 (TA Instruments). Las muestras (3 mg) se calentaron desde 40 a 600° C con una velocidad de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de nitrógeno.

Degradabilidad en medio acuoso alcalino

La degradabilidad en medio alcalino de las redes poliméricas se evaluó sumergiendo discos de 20 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor de cada material en 50 ml de una solución de NaOH 1 M durante 24 h. La capacidad de degradación se expresó como la pérdida de peso promedio en relación con el peso inicial de las muestras. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado.

Degradabilidad biológica

Se evaluó la degradabilidad biológica de cada material (discos de 8 mm de diámetro) enterrándolos en compost y sumergiéndolos en una solución al 20% en peso de compost en agua destilada estéril (carga microbiana lipolítica inicial 2×10^5 UFC/ml). En ambos ensayos las muestras se incubaron a 20° C durante 1 mes. Se registró el peso y el pH en el tiempo cero y durante las 4 semanas siguientes. Los experimentos se realizaron por triplicado.

Resultados

Confirmación de la reacción de entrecruzamiento por FTIR

La reacción epoxi-ácido es catalizada por los protones producidos por la disociación de los ADC en solución acuosa, según el esquema representado en la Fig. 1.a. El primer paso de este mecanismo es la protonación del epóxido (1), seguido por el ataque de un anión carboxilato (2), o por una molécula de agua (3). Aunque la reacción (1) que conduce a la formación de grupos β -hidroxiéster se ve favorecida, la hidrólisis de grupos epoxi también podría ocurrir competitivamente. Además de estas reacciones principales, podrían producirse reacciones de esterificación entre los grupos -COOH residuales y los -OH generados en las etapas (1) y (2). En particular, el diol vecinal generado por la etapa (3) puede esterificarse conduciendo al mismo β -hidroxiéster generado en la etapa (2). En base a este mecanismo, la reacción de entrecruzamiento

podría ser confirmada por FTIR siguiendo la desaparición de los grupos epoxi y la formación de los grupos β -hidroxiéster (Altuna *et al.*, 2013).

La Fig. 1.b. muestra el espectro FTIR del ESO puro, en donde las señales características de los grupos epoxi corresponden a 824 y 844 cm^{-1} . Por otro lado, el espectro FTIR de la mezcla ESO/SUA/agua al inicio de la reacción ($t = 0$ h), se presenta en la Fig. 1.c. Como puede verse, luego del proceso de emulsión a 90°C la hidrólisis completa de los grupos epoxi no es producida, de modo que sus señales características a 824 y 844 cm^{-1} , se encuentran aún presentes. Además, puede notarse la aparición de una nueva señal a 3473 cm^{-1} , que podría corresponder al estiramiento de los grupos OH pertenecientes a aquellos β -hidroxiésteres formados durante la etapa de pre-reacción, aunque el agua de disolución también podría contribuir a esta señal. Sin embargo, evidencias concluyentes de la ocurrencia de la reacción de entrecruzamiento son observadas en el espectro de la mezcla al final de la reacción ($t = 24$ h). Como puede observarse en la Fig. 1.d., los grupos epóxidos fueron completamente consumidos luego de 24 h de reacción a 160°C , mientras que la señal a 3470 cm^{-1} fue incrementada, sugiriendo la formación de nuevos grupos β -hidroxiéster de acuerdo a la etapa (2) de la Fig. 1.a. Resultados similares fueron observados cuando se utilizó ADA, SEA o DC36 como agente reticulante.

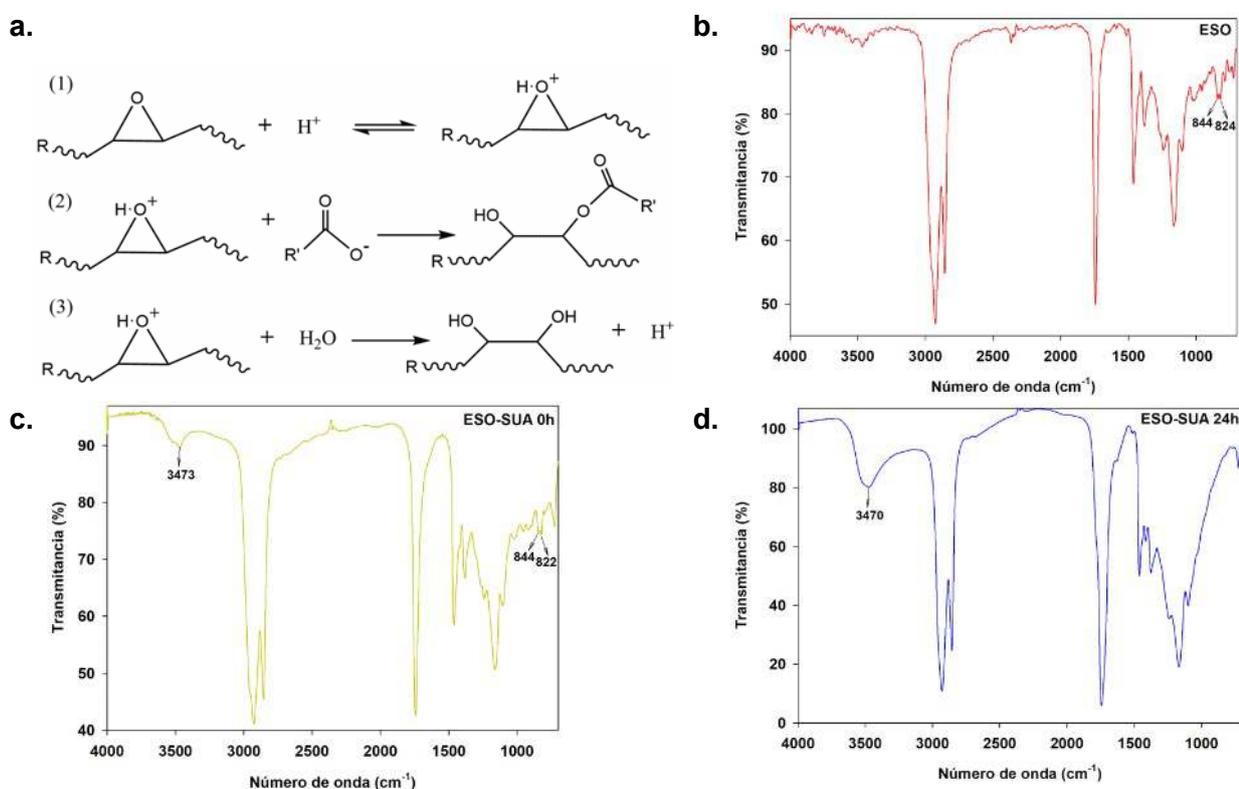


Fig. 1. Mecanismo de reacción (a) y espectros FTIR de ESO puro (b), mezcla de reacción ESO-SUA a $t = 0$ h (c), y red polimérica entrecruzada ($t = 24$ h) (d).

Propiedades reológicas de las redes epoxi basadas en ESO

Dada la aplicación que se pretende para las redes bio-basadas como termorrígidos, el comportamiento viscoelástico de estos materiales es una característica clave a ser investigada. La Fig. 2.a. muestra la evolución del módulo elástico (G') y el factor de amortiguamiento ($\text{Tan } \delta$) con la temperatura. El plató gomoso de los materiales, que es directamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento, resultó menor a medida que se incrementó la longitud del agente de curado (1,33, 0,93, 0,45, y 0,29 MPa para ESO-SUA, ESO-ADA, ESO-SEA y ESO-DC36, respectivamente). Además, la temperatura de transición vítrea (T_g) de las redes poliméricas, determinadas por el máximo de $\text{Tan } \delta$ fueron 3,3, -13,7, -27,6 y $< -30^\circ\text{C}$ (límite de detección del equipo) cuando se utilizaron SUA, ADA, SEA y DC36 como agentes reticulantes, respectivamente.

Esto se debe a que el aumento en la densidad de entrecruzamiento produce una disminución en el volumen libre del sistema, restringiendo la movilidad de los segmentos de la red, lo que produce un incremento en la T_g del polímero. Por otro lado, como puede verse en la Fig. 2.b., el incremento en la longitud del ADC le otorgó mayor elasticidad a las redes poliméricas de manera que el LVR resultó 1, 4, 10 y 17% para los sistemas basados en SUA, ADA, SEA y DC36, respectivamente.

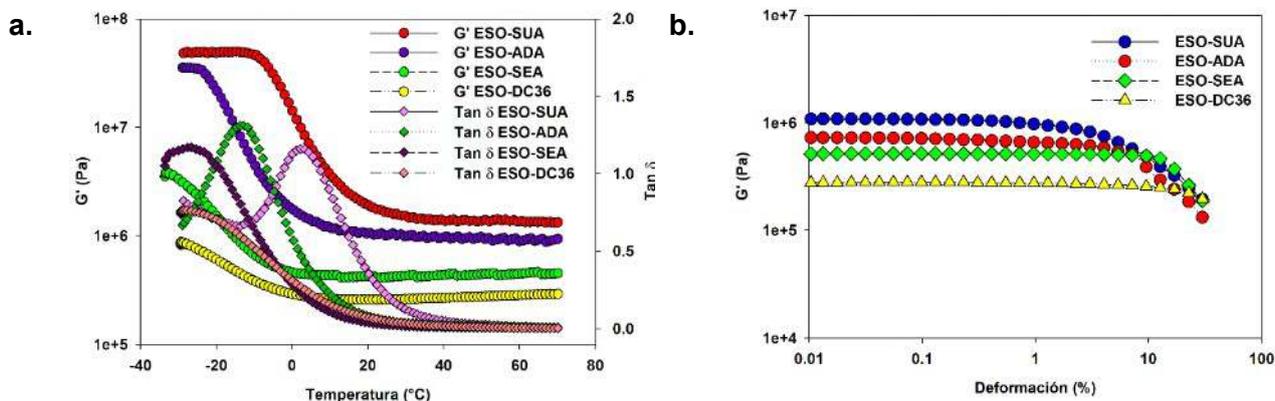


Fig. 2. Evolución de G' frente a la temperatura (a) y a la deformación de corte (b) de las redes epoxi bio-basadas.

Propiedades térmicas de las redes epoxi basadas en ESO

Como es conocido, los materiales termorrígidos podrían ser sometidos a procesos de calentamiento durante su servicio, por lo que resulta importante investigar la estabilidad térmica de las redes poliméricas preparadas. La Fig. 3.a. muestra los termogramas de DSC de los materiales bio-basados, en donde puede observarse que la T_g de los sistemas, dada por el punto de inflexión de las curvas, resultó en 3,5, -15,7, -23,9 y -30,7° C para ESO-SUA, ESO-ADA, ESO-SEA y ESO-DC36, respectivamente, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DMTA. Por otro lado, la Fig. 3.b. muestra la derivada de la pérdida de peso de los materiales en función de la temperatura. La temperatura de descomposición máxima de los materiales (máximo en la curva) resultó muy similar para todas las redes poliméricas, siendo 378,9, 380,5, 381,6 y 384,3 °C para las muestras basadas en SUA, ADA, SEA y DC36, respectivamente. Estos resultados indican que las redes epoxi bio-basadas presentan una alta estabilidad térmica, porque lo que podrían ser aplicadas en procesos que requieran altas temperaturas.

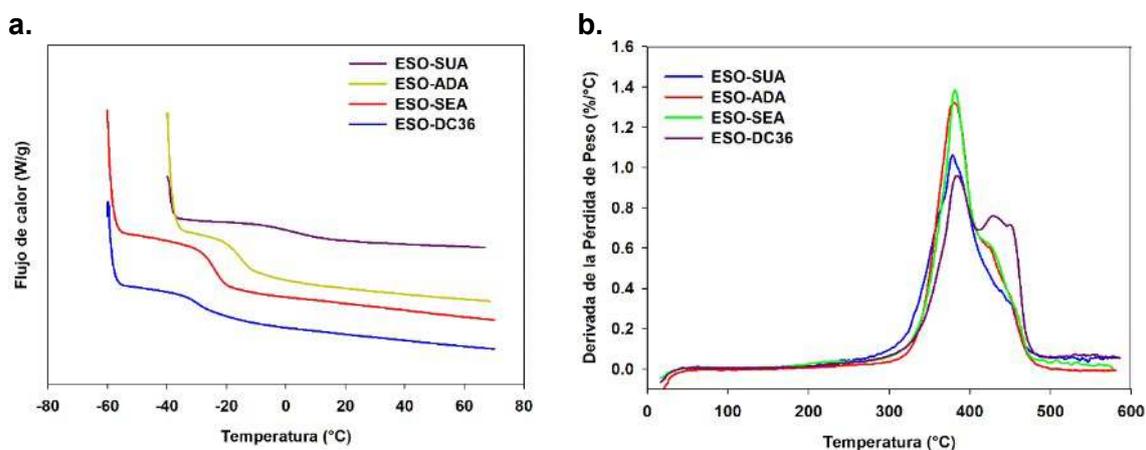


Fig. 3. Termogramas de DSC (a) y TGA (b) de las redes epoxi bio-basadas.

Degradabilidad en medio acuoso alcalino

La totalidad de las redes poliméricas ensayadas se disolvieron por completo al permanecer sumergidas en una solución de NaOH 1 M durante 24 h.

Degradabilidad biológica

Las redes poliméricas estudiadas no se vieron afectadas por los microorganismos presentes en la materia orgánica en ninguno de los ensayos realizados en el período de duración del estudio.

Conclusión

Los resultados mostraron que la longitud de los ADC estudiados impacta en las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales sintetizados. A medida que se incrementa la longitud de cadena de los ADC, la temperatura de transición vítrea y el módulo elástico de corte de los polímeros epoxi basados en ESO disminuyen, mientras que el rango viscoelástico lineal y la estabilidad térmica se incrementan. En todos los casos, las redes epoxi bio-basadas presentan una alta estabilidad térmica, por lo que podrían ser aplicadas en procesos que requieran altas temperaturas.

Por otro lado, los termorrígidos epoxi resultaron completamente solubles en soluciones acuosas alcalinas, lo que indicaría que su impacto ambiental sería leve. Esto no se vio reflejado en los ensayos biológicos, ya que ninguno de los materiales resultó degradado en el tiempo de estudio; esto podría deberse a una duración insuficiente del ensayo. En general, los materiales sintetizados mostraron un excelente desempeño térmico y mecánico y tienen gran potencial para ser utilizados como recubrimientos de origen biológico.

Referencias

- Altuna, F. I., Pettarin, V., Williams, J.J. (2013). Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. *Green Chem.*, 15, 3360-3366.
- Ding, C., Shuttleworth, P. S., Makin, S., Clark, J. H., Matharu, A. S. (2015). New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. *Green Chem.*, 17, 4000-4008.
- Gandini, A., Lacerda, T. M., Carvalho, A. J. F., Trovatti, E. (2016). Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chem. Rev.*, 10, 1637-1669.
- Gogoi, P., Horo, H., Khannam, M., Dolui, S. K. (2015). In situ synthesis of green bionanocomposites based on aqueous citric acid cured epoxidized soybean oil-carboxylic acid functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Ind. Crops Prod.*, 76, 346-354.
- Jian, X. Y., An, X. P., Li, Y. D., Chen, J. H., Wang, M., Zeng, J. B. (2017). All Plant Oil Derived Epoxy Thermosets with Excellent Comprehensive Properties. *Macromolecules*, 50, 5729-5738.
- Li, Y. D., Jian, X. Y., Zhu, J., Du, A. K., Zeng, J. B. (2018). Fully biobased and high performance epoxy thermosets from epoxidized soybean oil and diamino terminated polyamide 1010 oligomers. *Polymer Testing*, 72, 140-146.
- Ma, S., Webster, D. C. (2015). Naturally Occurring Acids as Cross-Linkers To Yield VOC-Free, High-Performance, Fully Bio-Based, Degradable Thermosets. *Macromolecules*, 48, 7127-7137.
- Mashouf Roudsari, G., Mohanty, A. K., Misra, M. (2014). Study of the Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 2111-2116.
- Meier, M. A. R., Metzger, J. O., Schubert, U. S. (2017). Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem. Soc. Rev.*, 36, 1788-1802.
- Wang, R., Schuman, T. (2014). Chapter 9. *Towards Green: A Review of Recent Developments in Bio-renewable Epoxy Resins from Vegetable Oils*, 202, 241.
- Xia, Y., Larock, R. C. (2010). Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chem.*, 12, 1893-1909.
- Zhao, T. H., Wu, Y., Li, Y. D., Wang, M., Zeng, J. B. 2017. High Performance and Thermal Processable Dicarboxylic Acid Cured Epoxidized Plant Oil Resins through Dynamic Vulcanization with Poly(lactic acid). *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, 1938-1947.
- Zhao, T. H., Yuan, W. Q., Li, Y. D., Weng, Y. X. 2018. Zeng, J. B. Relating Chemical Structure to Toughness via Morphology Control in Fully Sustainable Sebacic Acid Cured Epoxidized Soybean Oil Toughened Polylactide Blends. *Macromolecules*, 51, 2027-2037.

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE FILTROS EN TECNOLOGÍA MICROSTRIP

Autor: Diego J. Bollatti (dbollatti@gmail.com.ar)
Tutor: Ing. Javier G. Panero (jgpanero@gmail.com)
Departamento de Ingeniería Electrónica
Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María.
Avda. Universidad 450, Villa María, Córdoba, Argentina.

Palabras Claves: Filtro, Microstrip, Simulación RF.

Resumen

En el presente trabajo se documenta el proceso de diseño, construcción y medición de filtros en tecnología Microstrip para su posterior uso didáctico en cátedras de la especialidad en RF – radiofrecuencia de Ingeniería Electrónica. También, dependiendo de los resultados, se prevé su uso en un conversor de frecuencia que será un trabajo final de grado.

El objetivo es obtener filtros reales para que puedan ser evaluados con instrumental de laboratorio. Para ello se procede a su cálculo y simulación usando herramientas de software de RF para corroborar los cálculos y tener una base con que comparar los filtros realizados. El sustrato elegido es FR4 y el traslado del circuito a la placa es mediante transferencia térmica, por lo cual se esperan ciertos desvíos. Las frecuencias máximas de trabajo de los filtros estarán dentro de la banda de 1GHz-1,5GHz debido a limitaciones del sustrato que se utiliza.

El conjunto de filtros realizados tuvo ligeras desviaciones que se pudieron observar en los resultados finales en el laboratorio de la facultad, sin embargo, actuaron de la forma esperada y las frecuencias de corte estuvieron próximas a los valores de diseño. Por lo que estos filtros permiten, de forma didáctica, al docente y estudiantes observar el comportamiento de los mismos y ayudar a la comprensión de fenómenos electromagnéticos.

Introducción

Los filtros en Microstrip juegan un papel importante para sistemas de comunicación de RF. Siendo un componente esencial en sistemas de transmisión y recepción. Esta tecnología es muy utilizada cuando las frecuencias de trabajo son mayores a 1GHz debido a una serie de propiedades que la hacen especialmente atractiva: bajo coste, tamaño reducido, repetitividad, y fácil implementación. Para realizarlos se utilizan placas doble faz, en la superficie superior se encuentra la estructura del filtro y la inferior hace de plano de referencia o masa. Para lograr altos desempeños deben usarse sustratos de alta calidad[1], pero su costo excede el presupuesto del proyecto.

En este informe se documentará la elaboración de 3 filtros en tecnología Microstrip, empleando a su vez el programa de simulación en RF Ansoft Designer SV2 como software de apoyo para verificar la respuesta de los mismos y corroborar posteriormente que el prototipo responda como se prevé. Para el diseño se utilizará el sustrato FR4 siendo que es de bajo costo, lo que brinda la libertad de realizar múltiples pruebas de ensayo error. El problema que presenta este material es la falta de información sobre sus especificaciones técnicas teniendo que estimarlas y medirlas en ensayos experimentales. Sumado a que presenta pérdidas considerables por encima de los 2GHz limitando su uso a mayores frecuencias. Además, el traspaso del circuito a la placa se realizará por transferencia térmica. Todo esto provocará ciertos desvíos en los resultados finales ya que para obtener buenos resultados debería seleccionarse un sustrato con las menores pérdidas posibles y constante dieléctrica homogénea[2]; a su vez las dimensiones deben ser las más exactas posibles a la hora de realizar el filtro en la placa de circuito impreso. El objetivo es obtener filtros funcionales a partir de las ecuaciones de diseño y que su respuesta esté dentro de lo calculado para su utilización en la cátedra o implementación en futuros trabajos.

Desarrollo

1. Elección y diseño de filtros

Filtro paso bajo de impedancias escalonadas / Stepped-Impedance LPF (Low Pass Filter): el filtro consiste en alternar consecutivamente líneas de ancho escalonado. Líneas estrechas presentan una alta impedancia y líneas anchas una baja impedancia. A su vez a través del ancho se determina su comportamiento como inductor o capacitor respectivamente y con el largo se logra el valor deseado del mismo.

Filtro paso banda de acoplamiento paralelo / Parallel-Coupled BPF (Band Pass Filter): el filtro consiste en modificar el ancho de las líneas y la separación entre las mismas para obtener un filtro pasa banda con una frecuencia central deseada.

Filtro paso banda de horquilla / Hairpin BPF: el filtro consiste en líneas en forma de "U", el largo y la separación entre las mismas modifica el coeficiente de acoplamiento haciendo variar la frecuencia central.

El diseño de los filtros mencionados se obtuvo utilizando ecuaciones para su cálculo utilizando bibliografía específica como Microstrip Filters for RF/Microwave Applications[3], teniendo en cuenta también algunas técnicas de diseño citadas en Analog and Digital Filter Design[4]. Las simulaciones, por su parte, fueron realizadas siguiendo el manual del programa Ansoft Designer SV2[5]. Para empezar, se procedió a dar las condiciones de diseño[6] tales como frecuencia de corte o central según aplique, polinomio utilizado, ripple, etc. Las cuales se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1 Características de diseño de los filtros.

Características	Stepped-Impedance	Parallel-Coupled	Hairpin
Frecuencia de Corte/Central f_c	1,2 GHz	1,5 GHz	1,5 GHz
Ancho de Banda	-	0,1	0,5
Impedancia de Fuente/Carga Z_o	50 Ohms	50 Ohms	50 Ohms
Polinomio	Chebyshev	Chebyshev	Chebyshev
Ripple	0,5 dB	0,5 dB	0,5 dB
Polos	5	5	5
Permitividad relativa ϵ_r	4,4	4,4	4,4
Espesor sustrato h	1,5 mm	1,5 mm	1,5 mm
Espesor capa cobre t	35 um	35 um	35 um

Con ello, se resolvieron manualmente las ecuaciones de diseño de cada uno de los filtros, utilizando algunas herramientas del programa Ansoft para facilitar ciertos cálculos. Posteriormente se realizaron las simulaciones y observando que el resultado de las mismas era el esperado, se procedió a realizar el diseño de las placas (Figura 1).

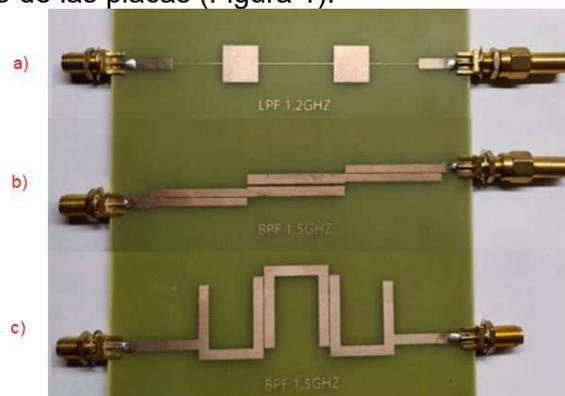


Fig. 1. Placas realizadas: a) Stepped-Impedance, b) Parallel-Coupled y c) Hairpin.

Los esquemáticos con los valores de ancho y largo de cada trozo de línea de transmisión calculados se muestran en la figura 2, 3 y 4 respectivamente.

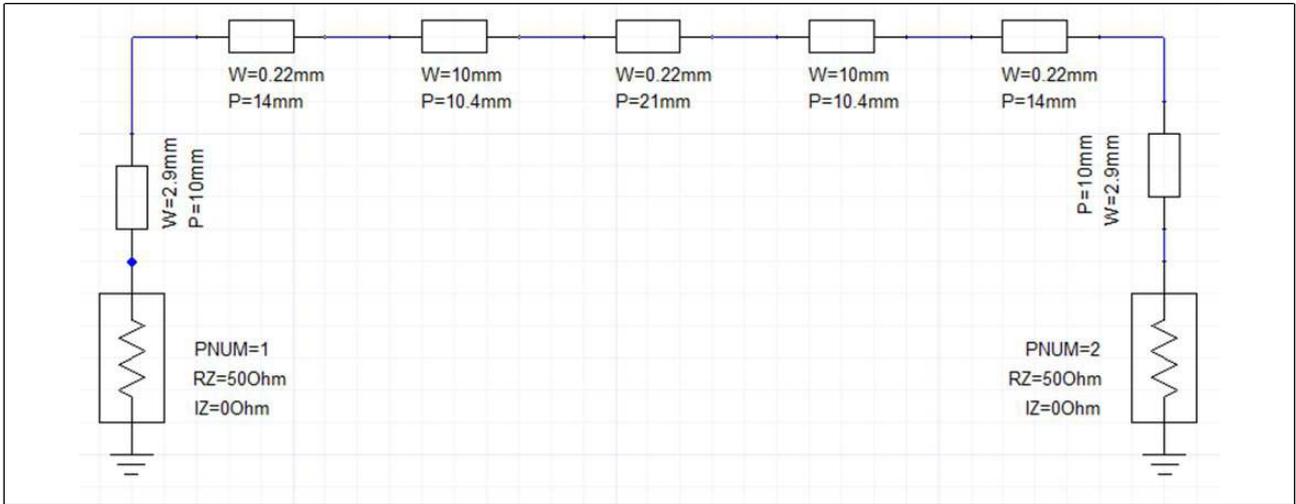


Fig. 2. Diseño del filtro Stepped-Impedance.

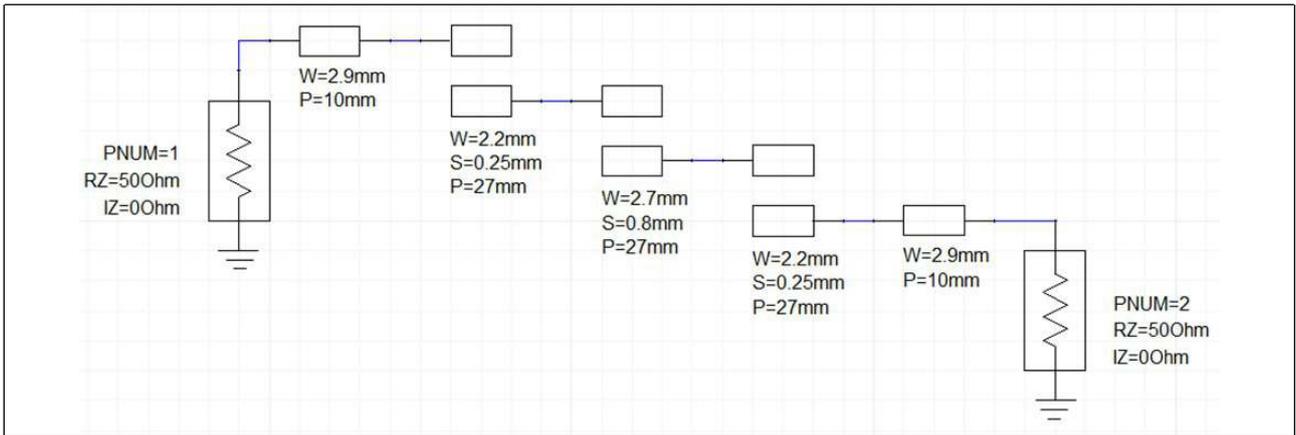


Fig. 3. Diseño del filtro Parallel-Coupled.

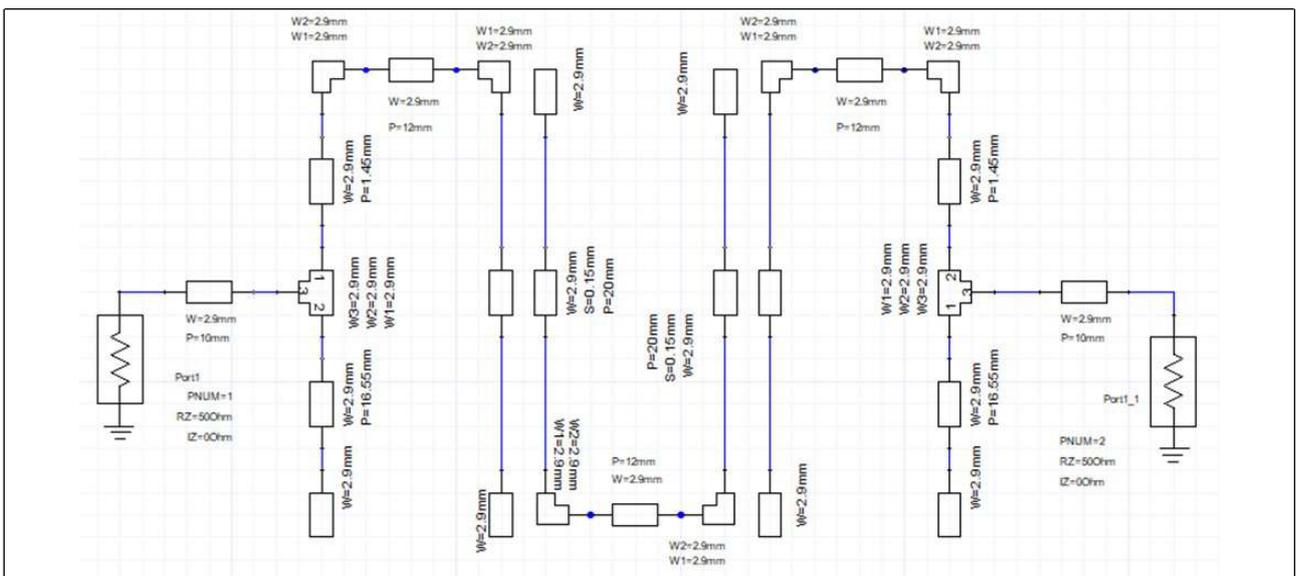


Fig. 4. Diseño del filtro Hairpin.

2. Resultados de simulación y medición

En las figuras 5, 6 y 7 se observan las simulaciones realizadas (de los diseños mostrados en las figuras anteriores) junto a las mediciones de las placas realizadas físicamente. El nivel de -30dBm observado en la imagen de la pantalla de captura del analizador de espectros corresponde al valor de calibración normalizado del instrumento (GWINSTEK GSP-827) en -30dBm como referencia.

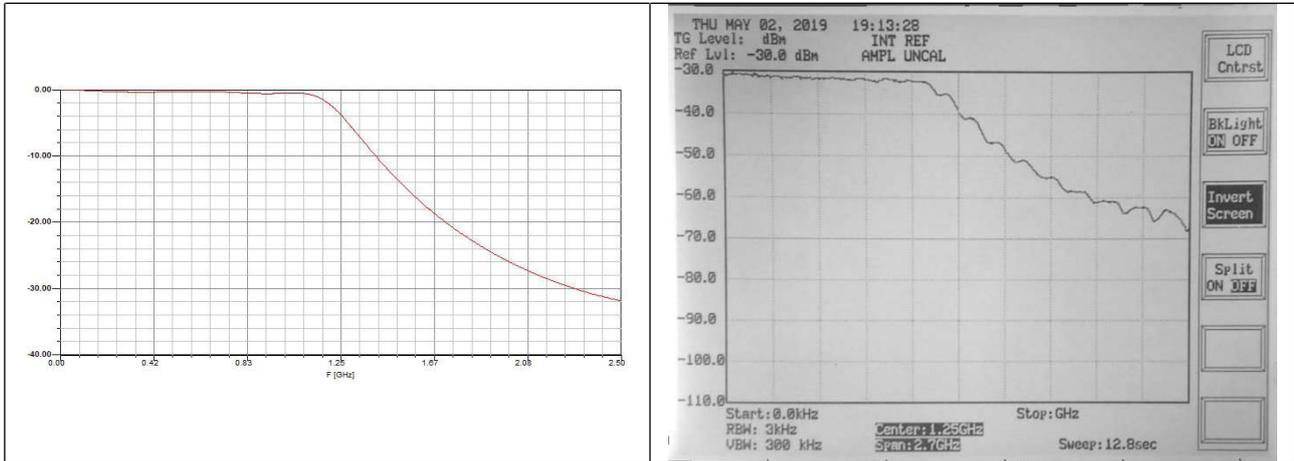


Fig. 5. Simulación ($f_c=1,23\text{GHz}$) y medición ($f_c=1,15\text{GHz}$) del filtro Stepped-Impedance.

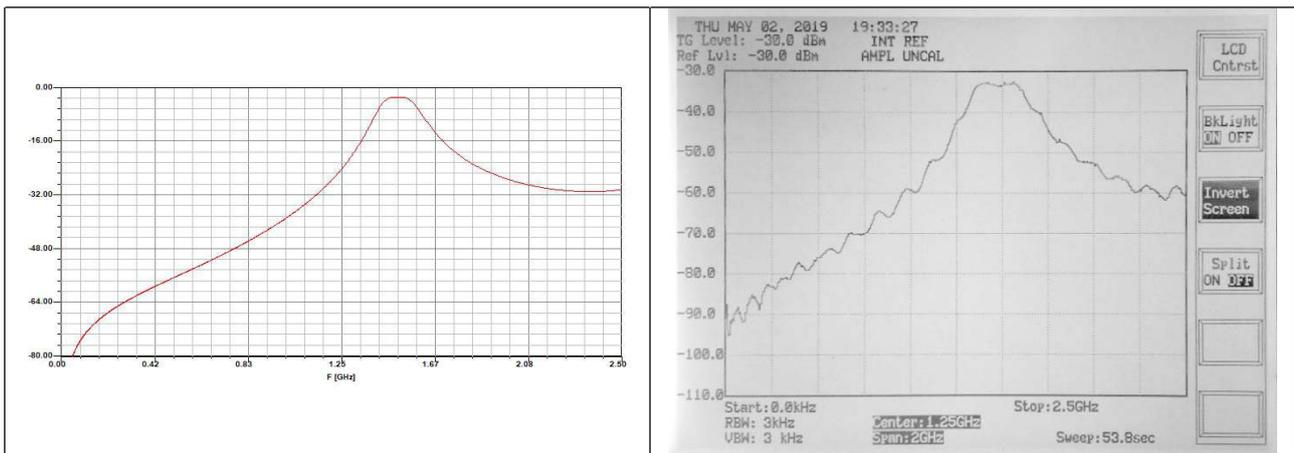


Fig. 6. Simulación ($f_c=1,5\text{GHz}$) y medición ($f_c=1,47\text{GHz}$) del filtro Parallel-Coupled.

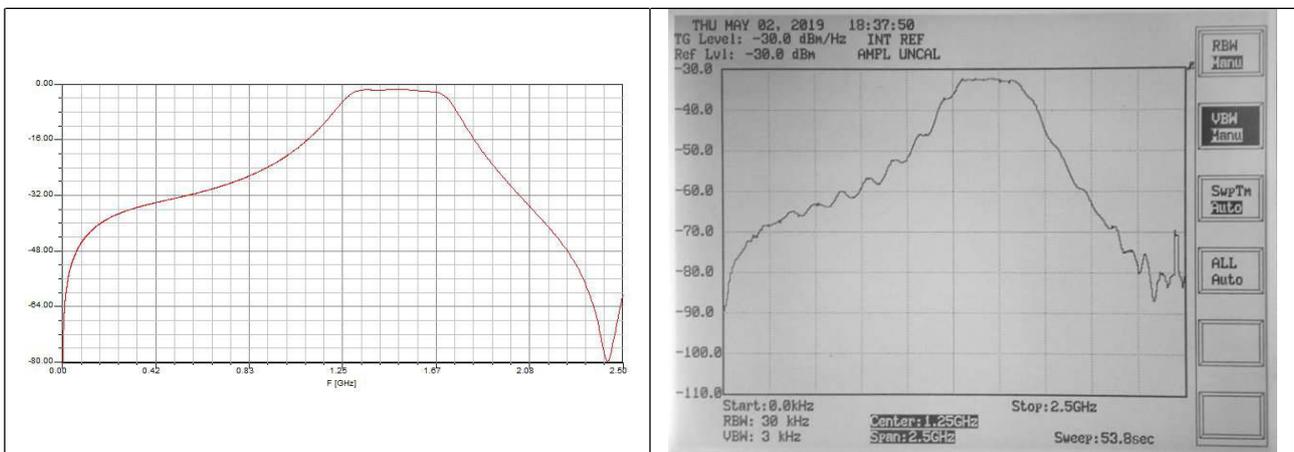


Fig. 7. Simulación ($f_c=1,53\text{GHz}$) y medición ($f_c=1,46\text{GHz}$) del filtro Hairpin.

En la figura 5, la frecuencia de corte es de 1,23GHz en la respuesta teórica y en la medición el resultado es de 1,15GHz.

En la figura 6, la banda pasante presenta una pérdida de inserción de 4dB en la respuesta teórica y en la medición el resultado es el mismo.

En la figura 7, la banda pasante posee una pérdida de inserción de 2dB en la respuesta teórica y en la medición el resultado es de 3dB.

Conclusión

Observando las simulaciones y las mediciones de las placas se concluye que el diseño de los mismos fue satisfactorio por tratarse de modelos experimentales.

El programa Ansoft Designer SV2 fue de gran ayuda al permitir simular la respuesta del diseño antes de hacer la placa. Siguiendo las ecuaciones de diseño y utilizando una placa FR4 se pudo realizar sin problemas los filtros en tecnología Microstrip, sabiendo que, el sustrato usado no es el ideal para este tipo de aplicación y que necesita posteriormente algunas correcciones para aproximarse más a las frecuencias de diseño.

Aun así, la posibilidad de tener un filtro real es de gran ayuda para los estudiantes ya que permite visualizar la teoría explicada en clase y demuestra que la realización de los filtros es posible aun con elementos no óptimos. Además hace posible su implementación en proyectos de trabajos finales de grado.

Agradecimientos

A la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Villa María y al Ingeniero Javier Guillermo Panero, tutor de la Beca de Investigación y Servicio realizada en 2018.

Referencias

- [1] Microwave Engineering Second Edition (1998) - Pozar, David M.
- [2] Foundations for microstrip circuit design (1991) - Edwards, T. C.
- [3] Microstrip Filters for RF/Microwave Applications (2001) - Jia-Sheng Hong and M. J. Lancaster
- [4] Analog and Digital Filter Design (2002) - Steve Winder.
- [5] Ansoft DESIGNER SV 2.0 User Manual(2003). Ansoft Corp.
- [6] Fundamentos en la Teoría de Filtros (2016) - Santiago Cogollos Borrás.

DISEÑO PARAMÉTRICO CON OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CÚPULAS GEODÉSICAS EXPUESTAS AL VIENTO

Autor: Rodrigo Bonetto; Tutor: Hugo F. Begliardo
Universidad Tecnológica Nacional, F.R. Rafaela; Grupo GIAMNCI.
rrbonetto@gmail.com; hugo.begliardo@frfa.utn.edu.ar

Resumen

Las cúpulas geodésicas son poliedros cuya estructura reticular espacial puede presentar inestabilidad global, particularmente frente a la acción del viento. En este trabajo se expone el análisis y diseño paramétrico con optimización estructural, de domos icosaédricos monocapa de diámetros y frecuencia variables, conformados por barras tubulares de material polimérico, sujetos a la exposición al viento conforme al Reglamento CIRSOC 102-05. A tal fin se desarrolló un algoritmo de programación visual para su diseño y análisis estructural paramétricos. Los coeficientes de presión externa, para ser adaptados a las formas facetadas de las superficies, fueron obtenidos mediante los métodos RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes Simulation*) y LES (*Large Eddy Simulation*) de la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD), a partir del desarrollo de sendos algoritmos aplicados a un túnel de viento simulado en el mismo entorno informático. Se compararon los resultados por aplicación de ambos casos y se obtuvieron secciones de barras optimizadas, con el grado de aprovechamiento de las mismas en función de su capacidad estructural. El recurso empleado es ventajoso por cuanto, con modificaciones sencillas, permite su adaptación a configuraciones geométricas más complejas.

Palabras clave: Cúpulas geodésicas; optimización estructural; material polimérico; diseño paramétrico.

Introducción

Las cúpulas geodésicas conforman un caso particular dentro del grupo de los domos reforzados, también denominados domos o cúpulas arriostrados (Lan, 1999). Esta variedad está conformada por reticulados espaciales generados a partir de sólidos platónicos, usualmente icosaedros y octaedros. Se los construye de una o más capas, conforme a la respuesta estructural demandada. Las de una capa generalmente se limitan a cúpulas de pequeños diámetros, por su propensión al pandeo, reservándose las de doble capa para la cobertura de grandes claros que, en algunos casos, alcanzan los 200 m (Bysiec, 2011). Se las emplea como estructuras fijas, tanto como temporales, para cubrir grandes espacios (pabellones de exposición, estadios, invernaderos, refugios, etc.), revistiendo particular interés por parte de los ingenieros por su bajo peso, economía y rapidez de ejecución. Los materiales comúnmente empleados en su construcción son los metales (acero, aluminio) y la madera.

El análisis del comportamiento estructural de domos reforzados se ha venido realizando por parte de los investigadores bajo distintos enfoques, sometiéndolas a diferentes acciones, con y sin evaluaciones de colapso (Abedi & Parke, 1996; López et al., 2007; Bysiec, 2011; Szmit, 2017).

En el trabajo que se presenta se exponen los resultados del análisis de domos geodésicos de una sola capa, generados a partir de icosaedros de diámetros y frecuencias variables, expuestos al viento. Como novedad, y a diferencia de lo habitual, se ha recurrido al uso de barras de dos tipos de material orgánico polimérico utilizado en la industria de la construcción, coloquialmente designados como “tubos” o “caños de plástico”. A dicho fin, se han desarrollado algoritmos específicos mediante programación visual, que aplican algoritmos genéticos para la optimización de las formas. Con el recurso desarrollado se obtuvieron secciones optimizadas de las barras con ajuste a su capacidad estructural, permitiendo su adaptación a configuraciones geométricas más complejas.

Metodología

La frecuencia, el poliedro base y la fracción de un domo - relación aproximada entre el volumen del mismo respecto del de la esfera que lo contiene – son menciones utilizadas comercialmente para definir el tipo de cúpula geodésica.

Si bien el octaedro puede utilizarse como sólido base para construirlas, siendo ventajoso por cuanto todas las cúpulas basadas en él tendrán base plana (Davis, 2011), en este trabajo se exponen los resultados del estudio de domos geodésicos generados a partir de icosaedros, analizados para diámetros comprendidos en un rango de 4 a 10 m, con frecuencias y fracciones que se describen en la Tabla 1. Un estudio más amplio que incluye al octaedro se presenta en Bonetto & Begliardo (2021).

Tabla1. Frecuencias y fracciones de las cúpulas geodésicas. Sólido base: icosaedro

Frecuencia	2v	3v	4v	5v	6v
Fracción	1/2	7/2	1/2	11/20	1/2

La Figura 1 ilustra sobre uno de los domos estudiados.

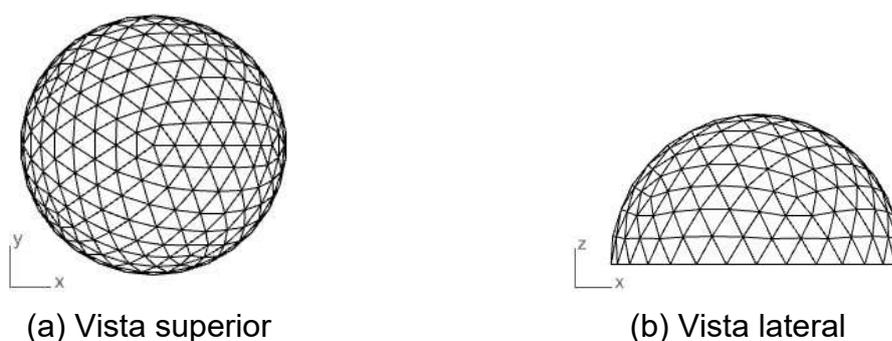


Fig. 1: Domo icosaédrico 6v 1/2. (Fuente: propia).

Se utilizaron y compararon tubos de dos marcas comerciales para dimensionar las barras. Uno de ellos, designado en este trabajo como Mat.A (pp), es polipropileno copolímero random (tipo 3) utilizado en la construcción para la distribución de agua, con diámetros exteriores (d_e) comprendidos entre 20 y 90 mm y espesores crecientes. El restante, Mat.B (pvc), confeccionado en polivinilo de cloruro rígido, con diámetros abarcando un rango de 16 a 50 mm y espesor constante, es utilizado como caño para el pasaje de conductores eléctricos. El estudio comprendió el análisis del comportamiento de 14 diámetros diferentes, tomados de los correspondientes catálogos de cada uno de estos productos. La Tabla 2 ilustra sobre sus propiedades físicas y mecánicas.

Tabla 2. Propiedades físicas y mecánicas de los materiales

Propiedades	Mat. A (pp)	Mat. B (pvc)
Módulo elástico longitudinal (E) [kN/cm^2]	80	300
Módulo elástico transversal (G) [kN/cm^2]	31.5	110
Peso específico (γ) [kN/m^3]	8.79	14
Coeficiente de expansión térmica (α) [$1/^\circ\text{C}$]	0.00015	0.00008
Tensión de fluencia (F_y) [kN/cm^2]	2.00	5.5

Las estructuras fueron sometidas al peso propio, a una sobrecarga de uso de $0,58 \text{ kN/m}^2$, y a la acción del viento para la Categoría II, Exposición B, según el Reglamento CIRSOC 102-2005. Las fuerzas nodales de las cúpulas, constantes para cada diámetro, pero variables para cada frecuencia, se determinaron a partir de la presión dinámica (q_z), según el citado Reglamento, con coeficientes de presión externa (C_p) y presión de diseño (p) obtenidos mediante un túnel virtual de viento.

Para los estados límites últimos se aplicaron las combinaciones de cargas establecidas en las ecuaciones (1) a (3) según el Reglamento CIRSOC 101-2005, en tanto que los estados de servicio se ajustaron a la ecuación (4).

$$U = 1,2 D + 1,6 L_r + 0,8 W \quad (1)$$

$$U = 1,2 D + 0,5 L_r + 1,5 W \quad (2)$$

$$U = 0,9 D + 1,5 W \quad (3)$$

$$U = 1 D + 1 W \quad (4)$$

Donde:

U : Resistencia requerida.

D : Cargas permanentes o las solicitaciones producidas por ellas.

L_r : Sobrecargas en las cubiertas o las solicitaciones producidas por ellas.

W : Cargas de viento o las solicitaciones producidas por ellas.

Se adoptó una deflexión máxima para las barras de $L/250$, siendo L la luz entre nudos, supuestos articulados.

Teniendo como función objetivo la minimización del peso propio de los domos, se utilizó un paquete informático conformado por *Rhinoceros-Grasshopper*, auxiliado por los programas complementarios específicos *Butterfly*, *Karamba* y *Galapagos*. Con ellos se modelizaron la acción del viento, el comportamiento estructural y la optimización del diseño. Los coeficientes de presión externa (C_p), para ser adaptados a las formas facetadas de las superficies, fueron obtenidos mediante los métodos RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes Simulation*) y LES (*Large Eddy Simulation*) de la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD), a partir del desarrollo de sendos algoritmos aplicados a un túnel de viento simulado en el mismo entorno informático (Figura 2).

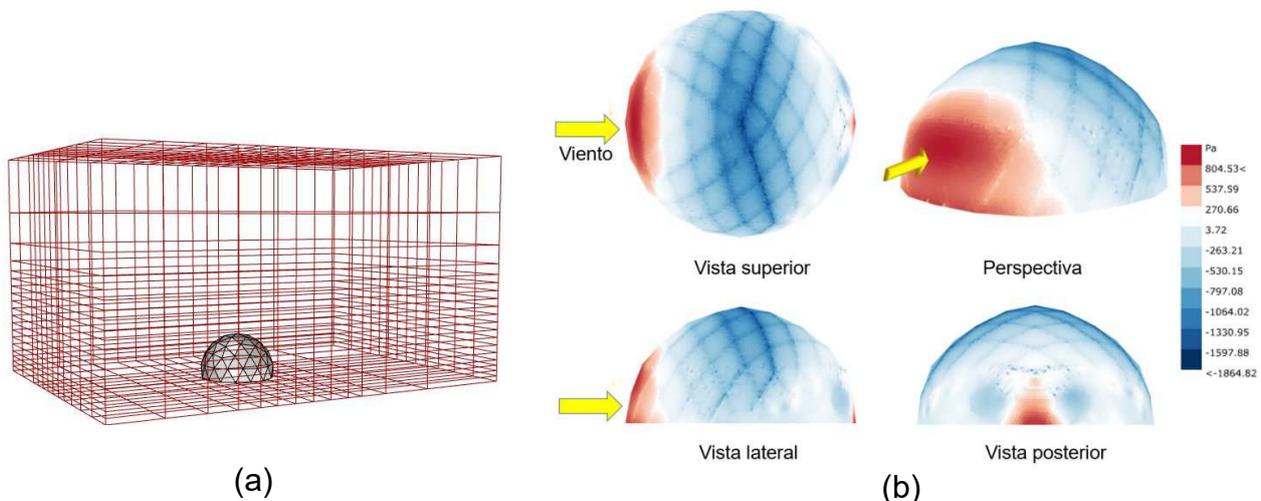


Fig. 2: Túnel virtual de viento: a) Malla base; b) Presiones de diseño.

Resultados y discusión

En razón de que los reglamentos sólo proveen coeficientes C_p para el caso de domos de superficies lisas, y que éstos -en el caso de los domos geodésicos- varían conforme a la frecuencia, se validó el procedimiento desarrollado aplicándolo a una cúpula de frecuencia elevada (6v), de 5 m de diámetro y 2,50 m de altura, como la presentada en la Figura 1, a fin de comparar lo hallado con lo establecido en las normativas (Bonetto & Begliardo, 2020). La Figura 3 ilustra sobre ello a partir del trazado de las isolíneas de C_p , determinadas según los métodos CFD-LES y CFD-RAS, con los recomendados en las normas ASCE/SEI 7-16 (similar a su homóloga EN 1991-1-4:2005+A 1) y la brasilera NBR 6123/1988.

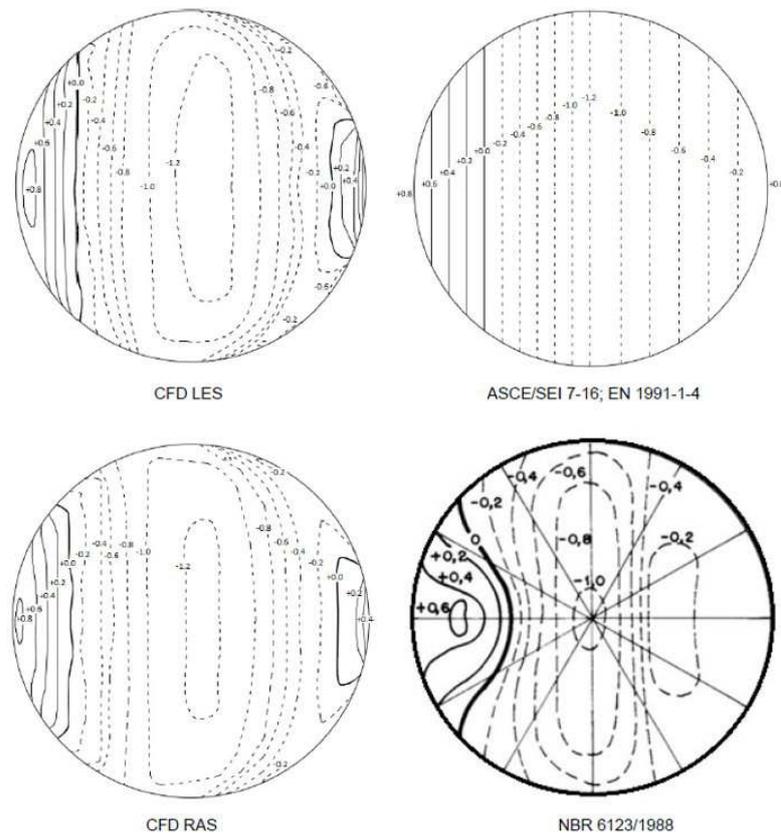


Fig. 3: Isolíneas de coeficientes C_p

En ambos modelos CFD se puede observar una similar distribución de los valores de los coeficientes, siendo el máximo a barlovento de $C_p = +0,8$, para luego disminuir hasta hacerse negativo sobre el coronamiento del domo, llegando a $C_p = -1,2$ (en CFD-LES son sensiblemente superiores). A sotavento, decrecen hasta anularse y tornarse hasta un máximo de $C_p = +0,4$. Se destaca la correspondencia entre lo hallado en este trabajo con ASCE/SEI 7-16, a excepción de la parte inferior del domo, a sotavento, donde en el estándar americano se anulan. La norma NBR 6123 prescribe coeficientes menores, tanto a barlovento como a sotavento, con valores máximos de $C_p = +0,6$ y $C_p = -1,0$ respectivamente. Advirtiendo sobre el carácter aproximado de los mismos, ésta recomienda tomar precauciones al aplicarlos.

Para los domos estudiados se comprobó que, a partir de los 8 m de diámetro, la deformación de las barras excedía el límite impuesto de $L/250$, por lo que los resultados que se presentan se circunscriben al rango que va de 4 a 7 m.

No se observaron discrepancias significativas en la aplicación de los métodos de CFD, RANS y LES, en cuanto al número de componentes de las cúpulas optimizadas (nudos, barras, caras y barras diferentes), coincidiendo los resultados finales de optimización tanto en frecuencia como en

diámetro de las barras. Tal similitud puede explicarse en el hecho de que las estructuras analizadas no son de gran escala.

Conforme a los resultados obtenidos se observó que el algoritmo tiende a trabajar con las secciones máximas de tubos que ofrece cada catálogo, conduciendo a domos de frecuencias más bajas. El aumento de la frecuencia conduce a un mayor número de barras y nudos; en contrapartida, la sección y el diámetro de tubos tienden a disminuir (Tabla 3).

Tabla 3. Composición de las cúpulas icosaédricas optimizadas.

Frecuencia	Nº Nudos	Nº Barras	Nº Caras	Barras diferentes
2	26	65	40	2
3	61	165	105	3
4	91	250	160	6
5	151	425	275	9
6	196	555	360	9

En la Tabla 4 se ordenan por peso, de menor a mayor, los resultados obtenidos para las cúpulas de base icosaédrica estudiadas.

Tabla 4. Longitudes de caños y peso de las cúpulas analizadas

Domo		Tubos			
Diámetro (m)	Frecuencia	Material	Diámetro (mm)	Longitud Total (m)	Peso (kg)
4	4	Mat.B (pvc)	50	147,37	80,13
5	6	Mat.B (pvc)	50	272,17	147,99
4	2	Mat.A (pp)	75	75,15	165,25
5	2	Mat.A (pp)	90	93,93	297,45
6	3	Mat.A (pp)	90	193,212	611,82
7	4	Mat.A (pp)	90	258,03	817,07

Conclusiones

El recurso desarrollado ha permitido la obtención de secciones optimizadas de barras y el grado de aprovechamiento de ellas según su capacidad estructural.

El empleo de material polimérico (tubos de pvc o polipropileno) para la composición de las barras brindó resultados satisfactorios, permitiendo cubrir hasta luces de 7,00 metros sin que se generen problemas de inestabilidad estructural.

La aplicación de un túnel virtual de viento ha permitido salvar el inconveniente para la obtención de los coeficientes de presión externa por cuanto, en razón de la superficie poliédrica de los domos geodésicos, éstos no están contemplados en los estándares, tanto el nacional como internacionales. Los valores hallados guardan significativa correspondencia con los recomendados por el ASCE/SEI 7-16 y el Eurocódigo 1.

El recurso expuesto permite la adaptación de este tipo de material a configuraciones geométricas más complejas.

Referencias

- Abedi, K., & Parke, G. A. R. (1996). Progressive collapse of single-layer braced domes. *International Journal of Space Structures*, 11(3), 291–306. <https://doi.org/10.1177/026635119601100302>
- ASCE/SEI 7-16: Minimum Design Loads for Buildings and Other Structures.
- Bonetto, R., & Begliardo, H. F. (2020). Coeficientes de presión externa para domos geodésicos determinados con túnel virtual de viento. *Jornadas de Ciencia y Tecnología 2020 Universidad Tecnológica Nacional F.R.S.Fco*, 192–193. <https://ria.utn.edu.ar/handle/20.500.12272/4555>
- Bonetto, R., & Begliardo, H. F. (2021). *Optimización de secciones de barras de domos geodésicos expuestos al viento mediante programación visual* (Asociación de Ingenieros Estructurales (Ed.)). <https://jornadasaie.org.ar/trabajos/trabajos-aprobados>
- Butterfly*. Retrieved March 15, 2021, from <https://www.grasshopper3d.com/video/butterfly>
- Bysiec D., (2011). “The Investigation of Stability of Double-Layer Octahedron-Based Geodesic Domes”. *Structure Environment*, 3 (3), 30-41.
- CIRSOC 101-2005. Reglamento Argentino de Cargas Permanentes y Sobrecargas Mínimas de Diseño para Edificios y otras Estructuras.
- CIRSOC 102-2005: Reglamento Argentino de Acción del Viento sobre las Construcciones
- Davis, T. (2011). *Geodesic Domes*. <http://www.geometer.org/mathcircles/>
- EN 1991-1-4 (2005): Eurocode 1: Actions on structures - Part 1-4: General actions - Wind actions.
- Galapagos*. Retrieved March 15, 2021, from <https://www.grasshopper3d.com/group/galapagos>
- Grasshopper* (v.0.9.0076). Retrieved March 15, 2021, from <https://www.grasshopper3d.com/>
- Karamba* (v. 1.1.0). <https://www.karamba3d.com/>
- Lan, T. (1997). Space Frame Structures. In *Handbook of Structural Engineering, Second Edition*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439834350.ch13>
- López, A., Puente, I., & Serna, M. A. (2007). Direct evaluation of the buckling loads of semi-rigidly jointed single-layer latticed domes under symmetric loading. *Engineering Structures*, 29(1), 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2006.04.008>
- NBR 6123 (1988). Forças devidas ao vento em edificações.
- Rhinoceros* (v.5.0). Retrieved March 15, 2021, from www.rhino3d.com
- Szmit, R. (2017). Geometry Design and Structural Analysis of Steel Single-Layer Geodesic Domes. *Proceedings - 2017 Baltic Geodetic Congress (Geomatics), BGC Geomatics 2017*, 1, 205–209. <https://doi.org/10.1109/BGC.Geomatics.2017.9>

HIDROGELES SUPRAMOLECULARES TERMO-REVERSIBLES BASADOS EN ALCOHOL POLIVINÍLICO Y COMPUESTOS FENÓLICOS

Autores: Eliana Huanca¹, Sofía Cabrera¹

Tutores: Aldana A. Chesta², Rubén Baccifava², Matías L. Picchio^{2,3}

¹ UTN FRVM, estudiante Ing. Química, Av. Universidad 450, Villa María, Córdoba, Argentina.

² GIDAIQ, UTN FRVM, Av. Universidad 450, Villa María, Córdoba, Argentina.

³ IPQA, UNC-CONICET. Haya de la Torre y Medina Allende, Córdoba, Córdoba, Argentina.

E-mail: eliana_huanca@hotmail.com

Resumen

Los hidrogeles supramoleculares tienen aplicaciones prometedoras en una amplia variedad de campos, entre ellos, bioimpresión 3D, biomedicina e industria farmacéutica. Los enlaces múltiples de hidrógeno son interacciones no covalentes reversibles ideales para preparar redes supramoleculares de alta resistencia y excelente reversibilidad. Se utiliza como matriz alcohol polivinílico (PVA) para preparar hidrogeles y se introducen múltiples interacciones de enlaces de hidrógeno con compuestos fenólicos (CF). La estructura y tipo de grupo funcional del CF permite preparar hidrogeles con propiedades viscoelásticas a medida, baja temperatura de transición de fase e hinchamiento dependiente del pH.

El objetivo fue diseñar redes supramoleculares termorreversibles. Se exploraron CF con baja densidad funcional para el autoensamblaje de PVA. Se sintetizaron y caracterizaron cuatro hidrogeles que se autoensamblaron mediante interacciones de enlace de hidrógeno entre PVA y ácido gálico, galato de metilo, ácido pirogálico y pirocatecol (reticulantes físicos). Los hidrogeles obtenidos fueron caracterizados, luego se estudió morfología, comportamiento térmico, reológico y dependencia con pH. Se demostró que las moléculas fenólicas pequeñas pueden unirse a las cadenas de PVA a través de puente hidrógeno, formando hidrogeles supramoleculares termo reversibles de bajo costo con alta resistencia, sensibles al pH y con propiedades que resultan prometedoras para diversas aplicaciones.

Palabras clave: Hidrogeles supramoleculares, alcohol polivinílico, compuestos fenólicos, biomedicina.

Introducción

Los hidrogeles supramoleculares tienen aplicaciones prometedoras en una amplia variedad de campos, entre ellos, bioimpresión 3D, sensores y actuadores, biomedicina e industria farmacéutica. debido a sus características especiales, como la autocuración, la memoria de formas y las propiedades sensibles a los estímulos, entre otros (Mann y Yu, 2018; Yan *et al.*, 2012; Campanella *et al.*, 2018; Ciferri, 2002; Wang y Heilshorn, 2015; Yasin *et al.*, 2015; Dong *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2017). Los enlaces múltiples de hidrógeno son interacciones no covalentes reversibles ideales para preparar redes supramoleculares que combinan alta resistencia y excelente reversibilidad (Takasawa *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2018; Yue, 2017; Fink y Zha, 2018; Lin *et al.*, 2014; Dai *et al.*, 2015; Mendez *et al.*, 2018).

Los primeros hidrogeles supramoleculares de alcohol polivinílico (PVA) conocidos fueron preparados mediante el método de congelación y descongelación (Hassan y Peppas, 2000). Tal estrategia requiere mucho tiempo y los materiales obtenidos carecen de reversibilidad térmica, lo que limita su aplicación en muchos campos. Por tal motivo, se deben explorar nuevas formas de introducir múltiples interacciones de enlaces de hidrógeno en la matriz de PVA para el desarrollo de sistemas a medida (Meng *et al.*, 2015; Mu y Wan, 2016). En tal sentido, los compuestos fenólicos (CF) tienen un gran potencial debido a su capacidad para formar interacciones hidrófobas, de enlaces de hidrógeno y de reforzamiento. De hecho, el ácido tánico (AT), polifenol de origen natural, se ha utilizado como reticulador físico en la formación de redes supramoleculares (Erel-Unal y

Sukhishvili, 2008; Kozlovskaya *et al.*, 2010; Wang y Sukhishvili, 2017; Kozlovskaya *et al.*, 2015). En 2008 Erel-Unal y Sukhishvili reportaron la síntesis de películas supramoleculares sensibles al pH basadas en polímeros neutros e interacciones AT. Fan *et al.* prepararon un hidrogel supramolecular a partir de AT y polímeros solubles en agua y en presencia de iones Fe (III). En 2018 López y Pich diseñaron geles sensibles a estímulos reticulados por AT. No hubo informes del uso de CF en el diseño de materiales de PVA hasta 2016 por Chen *et al.*

El PVA y los CF forman una solución clara cuando se mezclan en agua a alta temperatura, pero se produce una rápida gelificación a temperatura ambiente por las fuertes interacciones múltiples de uniones de hidrógeno. Se espera que la estructura y el tipo de grupos funcionales de diferentes moléculas fenólicas permita preparar hidrogeles con propiedades viscoelásticas a medida, baja temperatura de transición de fase y comportamiento de hinchamiento dependiente del pH. Todos estos factores combinados hacen que estas redes supramoleculares termosensibles que pueden formarse de manera reversible ofrezcan versatilidad única para varias aplicaciones en el campo biomédico (Wang y Weiss, 2018; Zheng *et al.*, 2018).

En base a los reportes anteriormente mencionados se sintetizaron y caracterizaron diferentes hidrogeles supramoleculares basados en un polímero soluble en agua y varios CF con baja densidad funcional para ayudar al autoensamblaje. Estos materiales se autoensamblaron mediante interacciones de enlace de hidrógeno entre un PVA de alto peso molecular y cuatro derivados de las plantas, como ácido gálico, galato de metilo, ácido pirogálico y pirocatecol, como nuevos reticulantes físicos. Estas sustancias demostraron propiedades notables como antioxidantes, antibacterianos, antimutagénicos y antitumorales (Karker *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2011). Se investigó la morfología, comportamiento térmico, reológico y dependencia con pH de los hidrogeles obtenidos ya caracterizados.

Materiales

Se utilizó alcohol polivinílico (PVA, Merck, grado de hidrólisis: $\geq 98.0\%$), ácido gálico (GA, Merck, $\geq 99.0\%$), galato de metilo, (MG, Sigma-Aldrich, 98.0%), ácido pirogálico (PGA, Carlo Erba, ACS reagent) y pirocatecol (PCT, Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$) y agua deionizada.

Métodos

Síntesis de hidrogeles moleculares de PVA/CF

Se agregaron simultáneamente en un erlenmeyer el PVA y cada CF bajo agitación vigorosa con agua a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se utilizó en todos los casos una relación molar de grupos funcionales CF/hidroxilo de PVA de 0,5 y una concentración de PVA de 10% p/p. La mezcla se mantuvo 60 min a esta temperatura. Luego se vertió en un molde de silicona (4 cm x 4 cm) y se dejó gelificar a temperatura ambiente.

Caracterización de los hidrogeles

Los espectros de los hidrogeles fueron registrados en un microscopio infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) en rango de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Se realizaron 30 exploraciones con resolución de 4 cm^{-1} .

Estudio de la morfología de los hidrogeles mediante técnicas de microscopía

La morfología interna de los films hinchados se examinó con microscopio electrónico de barrido (SEM, Zeiss Sigma). Los hidrogeles se hincharon en agua por 24 horas, se congelaron en nitrógeno líquido y rápidamente liofilizados. Las muestras secas pasaron por una máquina de recubrimiento por pulverización catódica y se observaron bajo un voltaje de 2.0 kV .

Análisis reológico

Los estudios reológicos se realizaron en un reómetro Anton Paar Physica MCR 301. La temperatura de transición gel-sol de los materiales supramoleculares se investigó mediante análisis térmico dinámico mecánico (DMTA) utilizando geometría de placa paralela (25 mm de diámetro). La temperatura se incrementó de 20 a 90 °C con una velocidad de 2 °C/min. Los experimentos se realizarán a 1 Hz y 0,1% de deformación. Las muestras se hincharon en agua durante 24 hs y se cortaron discos de 8 mm para analizar propiedades viscoelásticas. La frecuencia se varió de 0,1 a 100 rad/s con una deformación de 0,5% a 20 °C.

Estudio térmico

El análisis de calorimetría diferencial de barrido se realizó utilizando ciclos de calor/frío/calor con una velocidad de 10 °C/min de -25 a 180 °C empleando un DSC Q2000 con sistema de enfriamiento RSC90 (TA instruments). Se pesaron muestras de 8-10 mg y colocaron en un recipiente hermético de aluminio (TZero Technology). La temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó utilizando el software TA Universal Analysis. La estabilidad térmica se estudió por análisis termogravimétrico (TGA) en una termobalanza TGA Q500 (TA Instruments). Las muestras (3 mg) se calentaron de 25 a 600 °C con una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno (100 mL/min).

Comportamiento dependiente del pH

Para estudiar la respuesta de hinchamiento de los hidrogeles a los cambios de pH, se sumergieron discos secos de 8 mm de diámetro en vasos de precipitado con 50 ml de buffer pH 1,2, 6, 8 y 10 a 25 °C. Los discos se hincharon durante 24 hs en cada medio, se extrajeron, se secaron superficialmente con tissue, se pesaron y luego se devolvieron al contenedor con buffer. Este procedimiento se repitió hasta peso constante. Luego, se determinó el grado de hinchamiento en el equilibrio (DSe) de acuerdo a: $DSe = (W_s - W_d) / W_d \times 100$ donde W_s : peso muestra hinchada; W_d : peso muestra seca.

Resultados y discusión

Fueron preparados cuatro hidrogeles supramoleculares al inducir la formación de múltiples enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del PVA y los grupos funcionales de los CF. En la Figura 1 a. se ilustra la formación del hidrogel de GA. Se observó una rápida gelificación por simple enfriamiento de la solución caliente de PVA/CF hasta temperatura ambiente, obteniendo redes supramoleculares con propiedades viscoelásticas y de transición de fase a medida. Los productos obtenidos varían desde sólidos blandos blancos a marrones. Fueron caracterizados por espectroscopía FTIR. Se muestra en la Figura 1 b. el espectro de PVA y de PVA/GA. El espectro infrarrojo de los hidrogeles supramoleculares reveló el desplazamiento de las bandas de PVA asociadas a estiramiento C–OH (1095 a 1091 cm^{-1}) y deformación en el plano –OH (1424 a 1449 cm^{-1}). Este desplazamiento se considera prueba directa de las interacciones de enlace hidrógeno entre PVA y GA. Resultados similares se observan para los hidrogeles de MG, PGA y PCT. (Figura 2).

Se midió el comportamiento reológico vs la temperatura para evaluar la transición gel-sol de los materiales. En la Figura 3 se observa la red viscoelástica caracterizada por módulo elástico (G') > módulo viscoso (G'') a baja temperatura. Al incrementar la temperatura existe una transición desde una red elástica, a un líquido viscoelástico, $G'' > G'$. La temperatura de transición de la red a estado líquido, $T_{gel-sol}$, se define como la temperatura a la que $G' = G''$. Los valores de $T_{gel-sol}$ resultaron 69,5 °C, 54,0°C, 61,3 °C y 51,0 °C para PVA/GA, MG, PGA y PCT respectivamente. Se observa un claro efecto en la $T_{gel-sol}$ de la estructura química del CF utilizado. Esto se incrementó en el orden PVA/GA > PGA > MG > PCT, en un rango 50 a 70 °C. El valor más alto de PVA/GA, respecto a PVA/PCT puede deberse al grupo fenol y ácido carboxílico adicional que produce una cantidad mayor de interacciones de enlace hidrógeno. La sustitución del grupo de ácido carboxílico por un

grupo metilo hidrofóbico en MG afectó considerablemente las características de la red, en consecuencia, Tgel-sol se reduce a 54 °C. En general se observó que cuanto mayor es Tgel-sol de la red, mayor es su G' a baja temperatura, excepto en el caso de PVA/PCT. Por lo tanto, se demuestra que el módulo dinámico de la red supramolecular de PVA puede ser controlada a diferentes temperaturas cambiando la naturaleza del CF.

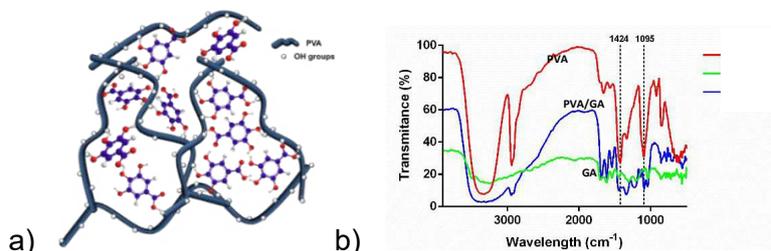


Fig. 1. (a) Esquema de formación del hidrogel por interacciones de múltiples enlaces de hidrógeno de PVA y GA. (b) Espectro FTIR de PVA, GA y de hidrogel de PVA/GA.

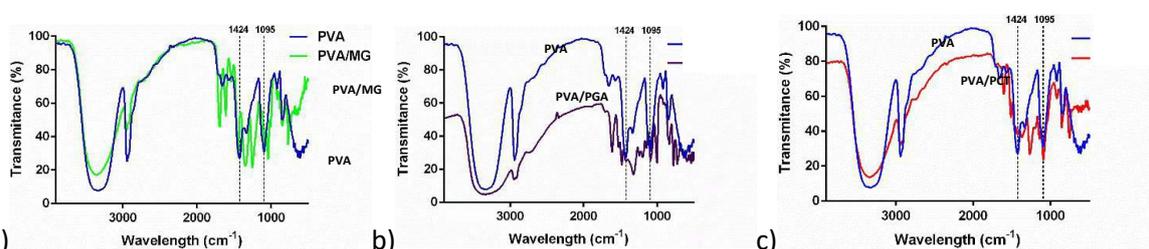


Fig. 2. Espectro FTIR de redes supramoleculares basadas en PVA y GM (a), PGA (b) y PCT (c).

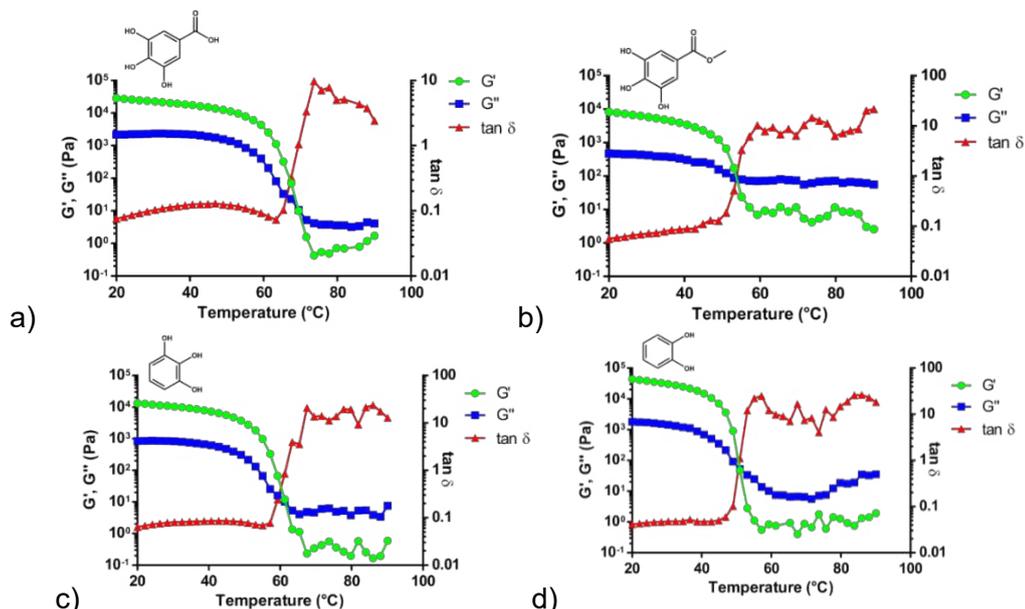


Fig. 3. Dependencia con la temperatura del módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') y factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) para los hidrogeles de GA (a), MG (b), PGA (c), y PCT (d).

Respecto a las propiedades térmicas de las redes sintetizadas, los resultados del análisis termogravimétrico se muestran en la Figura 4. Se observa el perfil de degradación y una buena estabilidad térmica de todas las muestras. Para el caso de la red basada en MG la degradación térmica comienza a 53 °C y alrededor de 130 °C para los otros CF, lo que podría atribuirse a la eliminación de agua absorbida. El valor de la temperatura a la cual la muestra ha perdido el 50% del peso (Tdec) varió desde 292.8 a 326.5 °C y se incrementa PVA/MG > PGA > PCT > GA.

Además, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó sobre los materiales totalmente secos a temperatura ambiente (Figura 5 a). Mientras el PVA puro utilizado presentó una temperatura de transición vítrea (T_g) cercana a 20°C (Figura 5 b y c); las fuertes interacciones entre los CF y la matriz del polímero limitan la movilidad, se incrementa notablemente T_g alrededor de 47°C . La estructura química de los CF no afecta tal transición de fase, fue similares para todas las muestras (Figura 5).

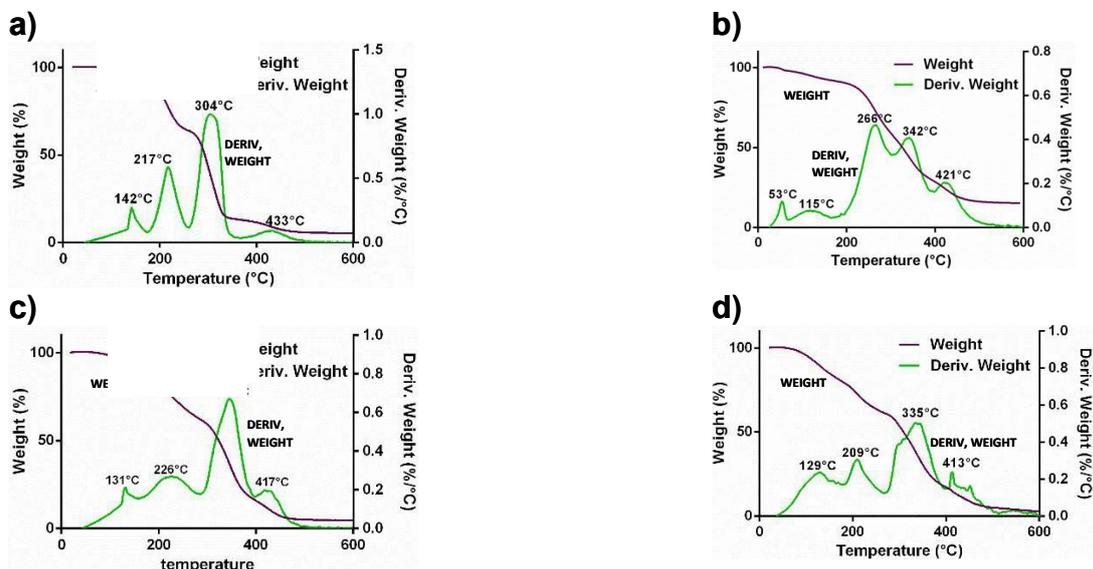


Fig. 4. Análisis termogravimétrico de los geles supramoleculares basados en PVA y ácido gálico (a), galato de metilo (b), ácido pirogálico (c) y pirocatecol (d).

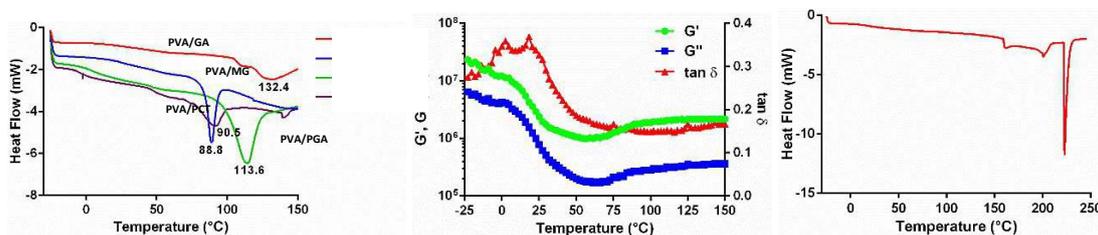


Fig. 5 a) DSC scan de geles basados en PVA y CF b) Análisis DMTA y DSC scan (c) de PVA puro.

Todos los sistemas muestran estructuras isotrópicas (Figura 6) que sugieren fuertes interacciones intermoleculares entre PVA y los CF, Además, los CF explorados alteran notablemente la microestructura del polímero, en comparación con el hidrogel de PVA puro que presenta una morfología suave y compacta (Figura 6 e). La estructura química de los CF es clave en la morfología del hidrogel, el cual varía de tipo globular a fibra. Las redes supramoleculares mostraron comportamiento de hinchamiento sensible al pH como consecuencia de la ionización de los grupos funcionales de los CF (Figura 7). A pH ácido, PVA/GA presentó la menor capacidad de hinchamiento. A pH 6,8 produjo un notable aumento en el hinchamiento de la red. Disminuyó la capacidad de hinchamiento de las otras redes a pH 6.8. Los hidrogeles se disgregaron parcialmente a pH 12 y la pérdida de peso a ese pH resultó 52, 51, 50, y 59% para PVA/GA, PVA/MG, PVA/PGA and PVA/PCT, respectivamente.

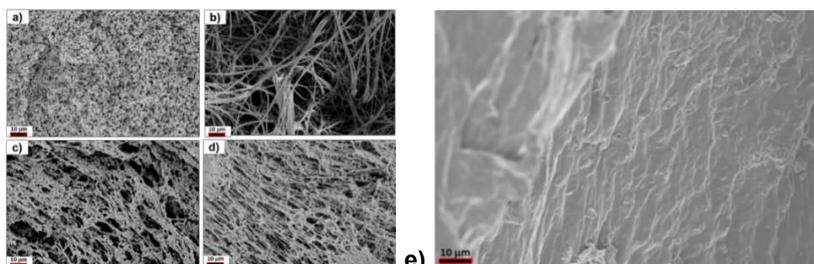


Fig. 6. Estructura interna de redes liofilizadas de GA (a), MG (b), PGA (c), PCT (d) y PVA puro (e).

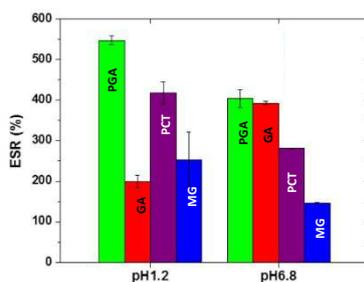


Fig. 7. Grado de hinchamiento en función de pH para los hidrogeles supramoleculares.

Conclusiones

Los cuatro hidrogeles supramoleculares sintetizados y caracterizados se autoensamblaron mediante interacciones de enlace de hidrógeno entre PVA de alto peso molecular y sustancias derivadas de las plantas, con propiedades antioxidantes, antibacterianas y antitumorales, como ácido gálico, galato de metilo, ácido pirogálico y pirocatecol, como nuevos reticulantes físicos. Tienen gran potencial como cicatrizantes de heridas en la piel, aplicaciones en ingeniería de tejidos. Todas las muestras presentaron un comportamiento elástico a bajas temperaturas con valores de módulo elástico que varían entre 8,3 a 43,3 kPa.

El análisis por DSC mostró que las redes supramoleculares se reordenan al secarse dando lugar a nuevos dominios semicristalinos que afectan la estructura de la red y las propiedades viscoelásticas. La estructura química de los CF afecta de manera importante la morfología interna de los materiales supramoleculares, el cual varía de microestructura globular a fibra o tipo hebra.

Referencias

- Campanella A., Döhler D., Binder W. H., *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, 39, 1.
- Ciferri A., *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, doi:10.1002/1521-3927(20020601)23:9<511.
- Chen Y. N., et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, doi:10.1021/acsami.6b08374.
- Dai X., et al., *Adv. Mater.* **2015**, doi:10.1002/adma.201500534.
- Dong R., Pang Y., Su Y., Zhu X., *Biomater. Sci.* **2015**, 3, 937.
- Erel-Unal I., Sukhishvili S. A., *Macromolecules* **2008**, doi:10.1021/ma800186q.
- Fan H., et al., *Macromolecules* **2017**, doi:10.1021/acs.macromol.6b02106.
- Fink T. D., Zha R. H., *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, 39, 1.
- Karker M., et al., *EXCLI J.* **2016**, doi:10.17179/excli2016-187.
- Kozlovskaya V., Kharlampieva E., Drachuk I., Cheng D., Tsukruk V. V., *Soft Matter* **2010**, doi:10.1039/b927369g.
- Kozlovskaya V., et al., *Adv. Healthc. Mater.* **2015**, doi:10.1002/adhm.201400657.
- Hassan C. M., Peppas N. A., *Macromolecules* **2000**, 33, 2472.
- Huang Z., et al., *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, doi:10.1002/marc.201700312.
- Lin J. Y., et al., *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, doi:10.1002/marc.201300831.
- Liu L., Yan S., Zhang L., *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, doi:10.1002/marc.201800349.
- López C. M., Pich A., *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, doi:10.1002/marc.201700808.
- Mann J. L., Yu A. C., Appel E. A., **2018**, 10, doi:10.1039/c7bm00780a.
- Mendez I. J. L., Wang H.-B., Yuan Y.-X., Wisner J. A., *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, 39, 1700619.
- Meng H., et al., *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, doi:10.1002/marc.201400648.
- Mu Y., Wan X., *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, doi:10.1002/marc.201500723.
- Takasawa R., Murota K., Yoshikawa I., Araki K., *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, doi:10.1002/marc.200390052.
- Wang H., Heilshorn S. C., *Adv. Mater.* **2015**, doi:10.1002/adma.201501558.
- Wang Y., Sukhishvili S. A., *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, doi:10.1002/marc.201700242.
- Wang F., Weiss R. A., *Macromolecules* **2018**, doi:10.1021/acs.macromol.8b00490.
- Yan X., Wang F., Zheng B., Huang F., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6042.
- Yasin A., et al., *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, doi:10.1002/marc.201400698.
- Yue Y., *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, doi:10.1002/marc.201600762.
- Zhang L., et al., *J. Agric. Food Chem.* **2011**, doi:10.1021/jf203146e.
- Zheng Y., et al., *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, 39, 1800282.

ANÁLISIS DE MÉTODOS DE INTELIGENCIA ARTIFICIAL PARA LA REDUCCIÓN DE INCERTIDUMBRE

Pamela A. Chirino¹, Mariela F. Galdamez¹, Paola G. Caymes-Scutari^{1,2}, Germán Bianchini¹

¹Laboratorio de Investigación en Cómputo Paralelo/Distribuido Departamento de Ingeniería en Sistemas de Información Facultad Regional Mendoza/Universidad Tecnológica Nacional Rodríguez 273 (M5502AJE) Mendoza, +54 261 5244579

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
pamela.chirino@alumnos.frm.utn.edu.ar, mariela.galdamez@alumnos.frm.utn.edu.ar,
pcaymesscutari@frm.utn.edu.ar, gbianchini@frm.utn.edu.ar

Resumen:

En este trabajo se estudian diferentes métodos de inteligencia artificial y su posible paralelización, con el objetivo de aplicarlo en un modelo de predicción de incendios forestales desarrollado en el Laboratorio de Investigación en Computo Paralelo/Distribuido. La finalidad es reducir la incertidumbre presente en las variables de entrada con las que opera el modelo subyacente. Los métodos de inteligencia artificial en los que centraremos nuestro estudio son: redes neuronales y visión computacional. Se estudian teóricamente y las formas de desarrollarlos para luego estudiar las posibilidades de paralelización. Con las redes neuronales, centramos nuestro estudio en el perceptrón por ser una red neuronal simple y fácil de desarrollar en lenguaje C. En cuanto a la visión computacional, nos encontramos analizando la forma correcta de aplicarla en nuestro modelo, trabajando actualmente con redes convolucionales.

1. Introducción

La Inteligencia Artificial es la simulación de inteligencia humana por parte de las máquinas. Dicho de otro modo, es la disciplina que trata de crear sistemas capaces de aprender y razonar como un ser humano [3].

Normalmente, un sistema de inteligencia artificial es capaz de analizar datos en grandes cantidades, identificar patrones y tendencias y, por lo tanto, formular predicciones de forma automática, con rapidez y precisión.

Por las características anteriormente mencionadas, y con el fin de reducir la incertidumbre en el modelo de predicción de incendios llevado a cabo en el Laboratorio de Investigación en Computo Paralelo/Distribuido (falta de certeza en cuanto a los valores dinámicos de variables de entrada como dirección y velocidad del viento, tipo de vegetación afectada, humedad presente en la vegetación, etc.) [1] [2], se estudiarán a continuación dos métodos de inteligencia artificial: Redes neuronales y Visión Computacional.

2. Redes Neuronales

Las redes neuronales artificiales son un modelo computacional vagamente inspirado en el comportamiento observado en el cerebro humano. Consiste en un conjunto de unidades, llamadas neuronas artificiales, conectadas entre sí para transmitirse señales [4]. La información de entrada atraviesa la red neuronal (donde se somete a diversas operaciones) produciendo valores de salida como se muestra en la Figura 1. Cabe mencionar que la capa oculta puede estar constituida por varias capas de neuronas.

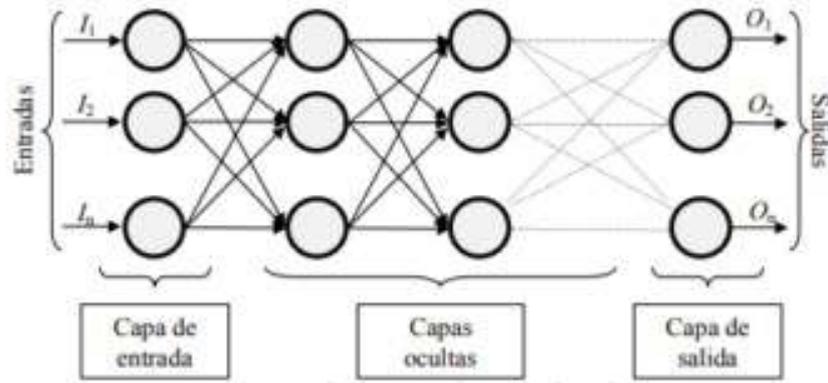


Fig.1: Esquema de una red neuronal.

Además de las capas ya mencionadas, una red neuronal cuenta con distintas funciones para poder llevar a cabo su funcionamiento.

2.1. Funciones de la red neuronal

Las redes neuronales cuentan con tres tipos de funciones: Función de entrada, Función de activación, y Función de Salida. Las mismas se detallan a continuación.

2.1.1. Función de entrada

La neurona trata a muchos valores de entrada como si fueran uno solo; esto recibe el nombre de entrada global. La forma de lograr la entrada global es a través de la función de entrada, la cual se calcula a partir del vector entrada [4].

Los valores de entrada se multiplican por los pesos anteriormente ingresados a la neurona. Estos pesos de los valores de entrada cambian los pesos de las neuronas haciendo que cambie también la influencia de las mismas, es decir, una neurona con mayor peso tendrá mayor relevancia en el problema que una con un peso inferior a ésta.

2.1.2. Función de activación

La función de activación tiene como objetivo acotar los valores de salida de una red neuronal para mantenerlos en ciertos rangos, es decir, calcula el estado de actividad de una neurona; transformando la entrada global en un valor (estado) de activación [3][4]. En su forma simplificada, esta función es binaria, esto es, se activa la neurona o no.

2.1.3. Función de salida

El último componente que una neurona necesita es la función de salida. El valor resultante de esta función es la salida de la neurona (out_i); por ende, la función de salida determina qué valor se transfiere a las neuronas vinculadas. Si la función de activación está por debajo de un umbral determinado, ninguna salida se pasa a la neurona subsiguiente [4].

2.2. Aprendizaje de las redes neuronales

Una red neuronal debe aprender a calcular la salida correcta para cada arreglo o vector de entrada en el conjunto de ejemplos. En nuestro caso debe aprender a calcular, a partir de conjuntos de variables, cuál es la que se aproxima más a la predicción más exacta.

El aprendizaje es el proceso por el cual una red neuronal modifica sus pesos en respuesta a una información de entrada [4] [5].

El método de aprendizaje que nos interesa para este artículo es el aprendizaje supervisado que se caracteriza porque el proceso de aprendizaje se realiza mediante un entrenamiento controlado por un agente externo, que podría ser el programador (supervisor, maestro) que determina la respuesta que debería generar la red a partir de una entrada determinada. El supervisor controla la salida de la red y en caso de que ésta no coincida con la deseada, se procederá a modificar los pesos [5].

La idea principal, es brindarle a la red neuronal diferentes combinaciones de valores de variables que presentan incertidumbre en el momento del desarrollo de un incendio y su correspondiente salida esperada o predicción correcta. A partir de esto, la red neuronal aprenderá a reconocer qué pesos tienen estas variables en el resultado de la predicción y cuáles influyen más en la exactitud de la predicción.

Para el estudio práctico de esta propuesta, estudiamos y ponemos en práctica este tipo de aprendizaje con la red neuronal Perceptrón.

2.3. Perceptrón

El perceptrón es la red neuronal más básica que existe de aprendizaje supervisado. El funcionamiento del perceptrón es muy sencillo, simplemente lee los valores de entrada, suma todas las entradas de acuerdo a unos pesos y el resultado lo introduce en una función de activación que genera el resultado final [4].

Dado que al principio de esta investigación se contaba con poca experiencia en redes neuronales, se decidió comenzar a estudiar el perceptrón multicapa. También se tuvo en cuenta que en el LICPaD se trabajaba con lenguaje C/C++ y que una de las pocas redes neuronales que se pueden implementar en este lenguaje es el perceptrón, debido a que es más sencillo de implementar cuando no se cuenta con clases.

Luego de determinar que se utilizaría el perceptrón para experimentar, se estudió cómo funcionaba y las formas de pasaje de parámetros, o valores de entrada que podía tener el mismo. Dado que se pretende operarlo con un determinado número de variables para poder aplicarlo al problema de la predicción de incendios, decimos parametrizarlo y trabajar con el pasaje de entradas mediante archivos para mantener un buen orden y simpleza en el código.

3. Visión computacional

La visión computacional trata de interpretar las imágenes recibidas por dispositivos y reconocer los objetos, ambiente y posición en el espacio [6]. El objetivo al momento de incluir este tema al estudio se basa en la necesidad de trabajar con información proveniente de imágenes de mapas satelitales. A través de la visión computacional proponemos un análisis más rápido y automático de estos mapas con el fin de ayudar a realizar una predicción más precisa.

A continuación, describiremos las redes convolucionales con las que trabajaremos la visión computacional.

3.2. Redes convolucionales

Las redes neuronales convolucionales son muy similares a las redes neuronales ordinarias como el perceptrón multicapa que fue descrito anteriormente; se componen de neuronas que tienen pesos y capacidad de aprender [6].

Lo que diferencia a las redes neuronales convolucionales es que suponen explícitamente que las entradas son imágenes, lo que nos permite codificar ciertas propiedades en la arquitectura; permitiendo ganar en eficiencia y reducir la cantidad de parámetros en la red.

Las redes neuronales convolucionales trabajan modelando de forma consecutiva pequeñas piezas de información, y luego combinan esta información en las capas más profundas de la red.

3.2.1. Estructura de las Redes Neuronales Convolucionales

En general, las redes neuronales convolucionales suelen estar construidas con una estructura que contendrá tres tipos distintos de capas que se detallan a continuación y se pueden observar en la Figura 3.

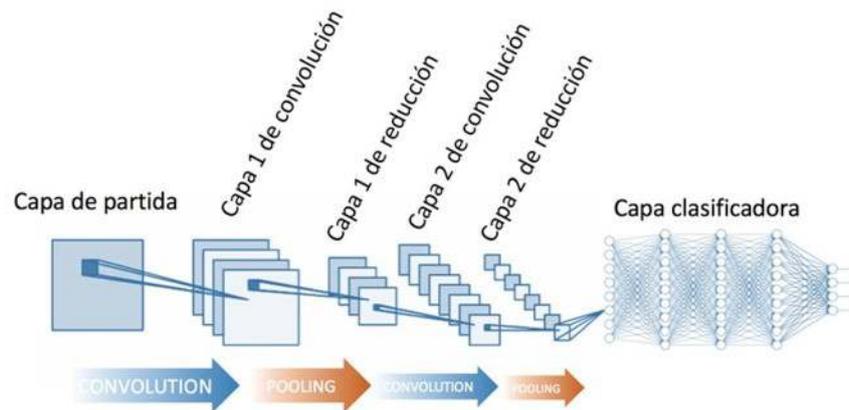


Fig.3: Esquema de la estructura de una red convolucional.

3.2.1.1. Capa convolucional

Esta es la capa que le da nombre a la red, lo que distingue a las redes neuronales convolucionales de cualquier otra red neuronal. En la misma se utiliza una operación llamada convolución en alguna de sus capas [6].

La operación de convolución recibe como entrada o input la imagen y luego aplica sobre ella un filtro o kernel que nos devuelve un mapa de las características de la imagen original. De esta forma logramos reducir el tamaño de los parámetros.

3.2.1.2. Capa de reducción o pooling

La utilidad principal de la capa de reducción o pooling radica en la reducción de las dimensiones espaciales (ancho x alto) del volumen de entrada para la siguiente capa convolucional [6].

3.2.1.3. Capa clasificadora totalmente conectada

Al final de las capas convolucional y de pooling, las redes utilizan generalmente capas completamente conectadas en la que cada pixel se considera como una neurona separada al igual que en una red neuronal regular [6].

3.3. Forma de trabajo con Redes Convolucionales

Actualmente nos encontramos estudiando la librería OpenCV, que es una librería de inteligencia artificial con diversas herramientas de visión computacional. La misma nos permite manipular imágenes y videos. Además, se está estudiando si es posible aplicarla en lenguaje C para poder incluirla en el modelo existente.

4. Paralelismo en Redes Neuronales

El procesamiento paralelo es un método mediante el cual se dividen grandes problemas en componentes, tareas o cálculos que puedan resolverse en simultáneo. En particular, estamos analizando el modelo Master-Worker para incluir en nuestro estudio [7].

El modelo Master-Worker es un modelo aplicado a la descomposición de dominio, es decir, el dominio del problema se divide en subconjuntos de datos y los mismos son asignados a nodos diferentes [7], siguiendo un esquema como el que se muestra en la figura 4.

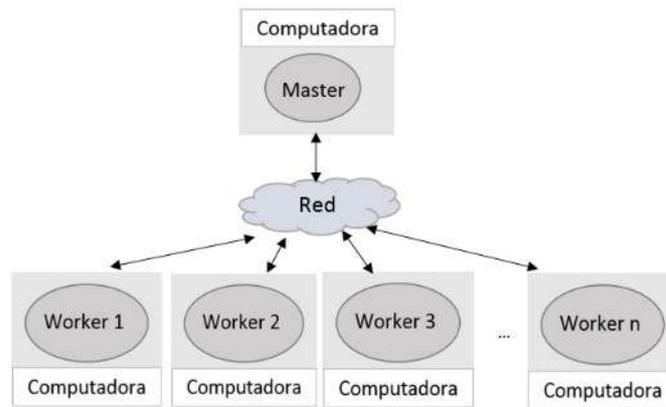


Fig.4: Esquema del modelo Master-Worker.

El proceso principal, denominado Master, es el proceso encargado de coordinar todo el tratamiento y procesamiento del problema, para lo que genera muchos subprocesos, que son ejecutados como procesos independientes denominados Workers, que en general se ejecutan en procesadores independientes de forma simultánea. El esquema de trabajo es el siguiente: el proceso Master inicia los procesos Worker, les asigna el trabajo a realizar, y estos devuelven los resultados normalmente en múltiples iteraciones.

Como la cantidad de datos a procesar es muy elevada, el Master sería el encargado de enviar el dominio de datos a los diferentes Workers que operarían la red neuronal. De esta manera se entrenaría a los diferentes Workers con los mismos dominios de datos para finalmente analizar el resultado obtenido del aprendizaje, y el correspondiente error que cada uno presente en la predicción. Una vez completado el entrenamiento, se analizarían diferentes combinaciones en este conjunto de variables que permitan obtener el resultado de predicción que esperamos de cada una.

5. Conclusiones

La inteligencia artificial avanza constantemente, mejorando y aplicándose a diferentes temáticas. Por lo tanto, consideramos importante estudiar la relevancia e impacto que puede tener en nuestro tema de estudio.

Este trabajo aborda los conceptos estudiados para entender el funcionamiento de una red neuronal y su posible paralelización. Actualmente nos encontramos estudiando su implementación, adaptación al modelo de predicción de incendios y su paralelización. Además, también estudiamos los conceptos y aspectos teóricos de la visión computacional, analizando la forma de aplicarla a nuestro modelo para que la misma brinde facilidad y eficiencia en el tratamiento de imágenes.

La idea principal es aplicar redes neuronales a las variables de entrada del modelo de incendios forestales en las que se presenta incertidumbre. Entrenaríamos a la red con información de incendios ya documentados para que aprenda del resultado al aplicar diferentes combinaciones de variables y ayude en la mejora de la predicción.

6. Referencias

- [1] Bianchini G., Caymes Scutari P., "Metodos basados en computación de alto rendimiento para predecir el comportamiento de incendios forestales" E-ICES7. ISBN 978-987-1323-27-2. Edit. CNEA. pp. 28-36, 2012.
- [2] Bianchini G., Caymes Scutari P., Méndez Garabetti M., "EvolutionaryStatistical System: a Parallel Method for Improving Forest Fire Spread Prediction". Journal of Computational Science (JOCS) Vol 6 pp. 58-66. ISSN: 1877-7503 doi: 10.1016/j.jocs.2014.12.001 Elsevier.
- [3] Ponce Cruz P., "Inteligencia Artificial Aplicada a la ingeniería", Alfaomega, 2001.
- [4] Ruiz Alberto C., "Redes Neuronales: Conceptos básicos y aplicaciones", UTN-Facultad Regional de Rosario, 2005.
- [5] Rivera E., "Entrenamiento de redes neuronales en algoritmos evolutivos", 2005.
- [6] Sucar Enrique, Giovani Gómez, "Vision Computacional", , 2008.
- [7] Wilkinson B., Allen M., "Parallel Programming". Pearson. 2005.

GENERADOR DE ONDAS ARBITRARIAS

Autor: Franco N. Mondino (fran163m@gmail.com)

Tutor: Ing. Javier G. Panero (jgpanero@gmail.com)

Departamento de Ingeniería Electrónica

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María.

Avda. Universidad 450, Villa María, Córdoba, Argentina.

Resumen

El proyecto consistió en la creación de un generador de ondas arbitrarias enfocado a la generación de señales para ser medidas con instrumental de laboratorio en ambiente académico o en un carácter didáctico. Un aspecto a destacar del dispositivo es que cuenta con dos canales, dicha característica le permite generar todo tipo de ondas incluidas las señales en cuadratura, canales “I-Q”, presentes en las modulaciones digitales.

La implementación está compuesta por un microcontrolador (MCU), el cual lee la información constitutiva de la onda a generar de una memoria SD y graba dicha información en una memoria flash de 4 Mega palabras de 16 bits. Los datos digitales obtenidos al barrer la memoria flash son divididos en dos canales de 8 bits, a ser convertidos a analógicos mediante el uso de conversores analógico-digital activos, las señales resultantes son acondicionadas y luego filtradas por dos etapas con arquitectura Sallen Key. Además se incluye una salida con la suma de ambas señales.

Para la creación de los archivos con la información de las ondas a generar se desarrolló en un software matemático un entorno gráfico ameno, capaz de variar el tipo de onda, la modulación aplicada, como los distintos parámetros constitutivos de las señales, según sea el caso.

Palabras Claves: Diseño, Implementación, Generador de ondas arbitrarias, Educación.

Introducción

En el campo de la electrónica existe una gran variedad de señales a analizar, por ejemplo desde efectos transitorios a modulaciones digitales multinivel, lo que hace que encontrar un instrumento capaz de generar toda la gama de señales deseadas en el mercado sea una difícil tarea debido a la imposibilidad de cumplir con todas las necesidades o por el costo que implica la compra de distintos dispositivos para cubrirlas. Esta situación se agrava aún más en el caso de una institución educativa, ya que se necesitan varios generadores para que los alumnos puedan usarlos en simultáneo.

El proyecto inicia con la decisión de la arquitectura y la investigación de los dispositivos que la compondrán basándose en las especificaciones deseadas, costos, disponibilidad, etc. Para luego empezar con la fase de diseño de la placa, avanzada esta etapa se dio comienzo al desarrollo del software encargado de generar las ondas y al programa a ser grabado en el MCU a modo de cerciorarse de que las decisiones tomadas en cuanto a la asignación de puertos fueron correctas. Finalizado el diseño se llevó a cabo la implementación, la cual fue de forma gradual, permitiendo una comprobación del funcionamiento y detección de fallas más eficiente.

Desarrollo del hardware

1. Diagrama en bloques del dispositivo

A continuación en la Fig. 1 se puede visualizar un diagrama simplificado del dispositivo, en el cual se ha omitido el bloque de alimentación y la señal de control correspondiente al clock de los conversores, para facilitar su interpretación. La información con los tamaños de los buses se encuentra en la Tabla 1.

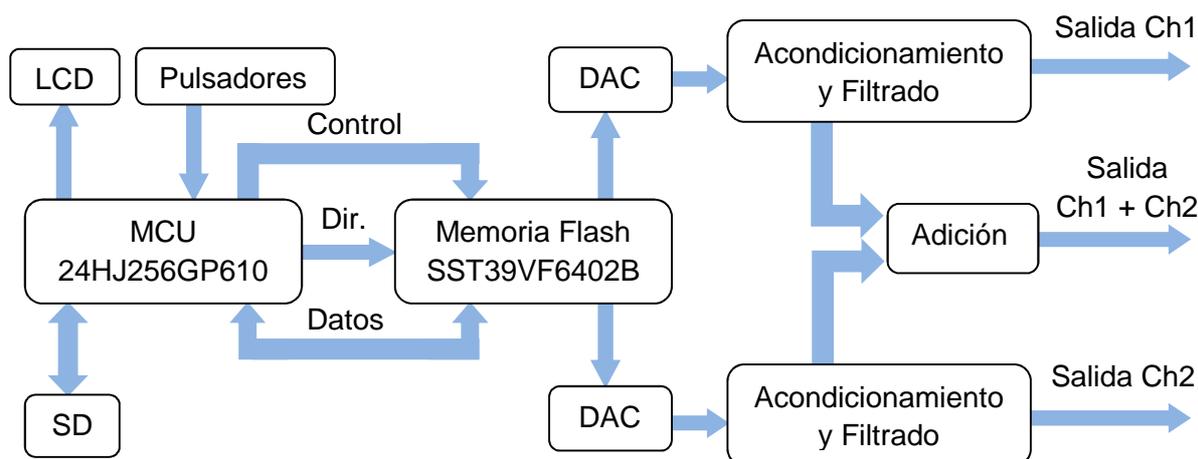


Fig. 1 Diagrama en bloques del dispositivo.

Tabla 1. Tamaño de los buses.

Bus	Cantidad de líneas
Pulsadores	5
LCD	6
SD	5
Control	5
Datos	16
Direcciones	22
Datos a DAC Ch1	8
Datos a DAC Ch2	8

2. Descripción del funcionamiento

Cuando se energiza la placa el MCU primeramente inicializa el display LCD, evalúa la presencia o no de la memoria SD y si ésta presenta un formato válido, genera un listado de los archivos presentes. Los cuáles serán visualizados en el display y mediante los pulsadores se selecciona la onda a generar. Este proceso de generación es controlado por el MCU y comienza con el borrado de la memoria flash, para luego pasar al grabado de la misma con los datos obtenidos en el archivo seleccionado de la memoria SD. Una vez finalizada esta fase el MCU procede al barrido de la memoria flash, la cual arroja el valor del dato almacenado en la posición de memoria accedida en su salida de 16 bits, 8 de estos bits compondrán el bus de dato al convertidor digital analógico (DAC, por sus siglas en inglés Digital to Analog Converter) del Ch1 y 8 bits al bus de datos del DAC del Ch2. Ambos DAC serán controlados simultáneamente por el MCU y configurados en hardware de forma simétrica, así mismo se incluyó una etapa de calibración manual para lograr la mayor simetría posible. Las salidas analógicas de cada DAC pasan primeramente por una etapa de acondicionamiento para luego ser filtradas por dos etapas con arquitectura Sallen Key. Con esto se obtiene las señales de salida correspondientes a cada canal y a su vez se agregó una tercer salida que corresponde a la adición de estas dos señales. El conjunto de estas tres salidas estarán disponibles en tres conectores BNC tipo hembra, presentando una impedancia de salida de 50 Ohm.

3. Descripción de cada una de las partes

3.1 MCU

El MCU utilizado es el PIC 24HJ256GP610 en su versión de encapsulado de 100-Pin TQFP, ya que trabaja a una velocidad tal que el ciclo de barrido de la memoria flash es cercano al tiempo de acceso de esta. Además cuenta con puerto SPI para la comunicación con la memoria SD y una memoria RAM capaz de soportar el uso de las librerías, en especial del sistema FAT. Posee un pin utilizable de interrupción externa, y los pines necesarios para todos los buses (datos, dirección, control). Además utiliza una alimentación de 3.3 voltios, evitando así la necesidad de adaptar voltajes con la memoria SD ya que de esta manera puede verse afectada la velocidad de transmisión con la misma.

La asignación de pines para los buses de control (5 líneas), datos (16 líneas) y dirección (22 líneas) para el manejo de la memoria flash se realizó no solo por ubicación física en el encapsulado, sino que también por cuestiones de manejo de puertos.

Se utiliza un oscilador de cristal externo, con una configuración de los registros internos del MCU para operar a la máxima frecuencia disponible, la cual es de 40 mega instrucciones por segundo. El hecho de trabajar en tales frecuencias hace imperativa la necesidad de que al MCU se le presente una alimentación correctamente filtrada, para lo cual no solo se han colocado capacitores de distintos valores y tecnologías entre los diferentes pines de alimentación del mismo sino que también se han acortado al máximo las distancias de ruteo entre estos elementos.

El código del MCU fue realizado en C, salvo por la rutina de barrido de la memoria flash, la cual se realizó en lenguaje ensamblador para optimizar al máximo la velocidad del sistema. La librería de control utilizada para comandar esta memoria fue realizada por completo en el presente trabajo. Por su parte la librería para el uso de la memoria SD es de código abierto y no fue desarrollada aquí, solamente se le realizaron modificaciones por cuestiones de compatibilidad con MCUs de 16 bits. El manejo del display es mediante una librería presente en el compilador.

Para realizar la programación del MCU en circuito se colocó y conectó a los pines respectivos una tira de 6 pines machos de tal manera que sea igual a la utilizada por Microchip® en el programador PICKIT 3®. Al ser programación en circuito se debió incluir una serie de jumpers a ser quitados durante la misma, para que esta pueda ser llevada a cabo sin inconvenientes y de forma segura para el instrumento programador y el dispositivo a ser programado.

3.2 Memoria SD

Este elemento actualmente se comercializa en su versión MicroSD que consta de 8 terminales. Para incorporar este elemento en la placa es necesario la utilización de un adaptador a SD y a su vez un zócalo, en este caso se utilizó uno de montaje superficial. La memoria SD cuenta con un formato FAT-32.

3.3 Memoria Flash

Se optó por el uso de la memoria flash SST39VF6402B la cual posee un tiempo de acceso de 70 nano segundos, es decir una vez presentada la dirección a la que se desea acceder, la memoria requiere de un período de tiempo de 70 nano segundos hasta que presenta el dato válido correspondiente a la dirección accedida, esta característica de velocidad determinará en cierta forma la frecuencia máxima de salida. La arquitectura de la memoria flash es de tipo paralela y asincrónica, con una capacidad de 4M palabras de 16 bits, un tiempo de borrado de 40 ms y protección por software, es decir que excepto la operación de lectura los demás procesos son accesibles solo mediante el ingreso de una secuencia de valores preestablecida. En la Fig. 2 (a) se puede visualizar un diagrama en bloques de la arquitectura que presenta la memoria flash

elegida y en la Fig. 2 (b) un ejemplo de diagrama de tiempo de los diferentes buses y señales de control, en este caso de la operación de grabación de una palabra.

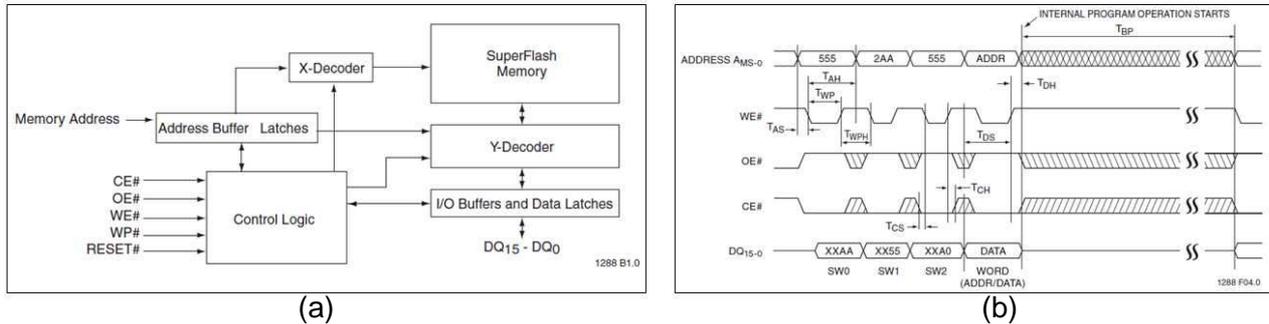


Fig. 2 Memoria SST39VF6402B (a) Diagrama en bloques (b) Diagrama temporal, grabación de una palabra.

3.4 DAC

Debido a que la memoria flash durante el tiempo de acceso no presenta ningún valor válido, el convertor digital-analógico debe ser activo, es decir capaz de latched los valores presentes en el bus de datos cuando estos sean válidos. Además los DAC deben tener una resolución de 8 bits y no limitar en frecuencia al sistema. El circuito integrado que se eligió fue el AD9708. Estos convertidores funcionan como generadores de corriente, en este caso se lo configuro con referencia interna, es decir que el patrón para la creación de la corriente de salida viene determinado por el cociente de un voltaje generado por el propio circuito integrado y una resistencia externa.

Otro aspecto que influyo en la decisión de este DAC en particular, es que posee dos salidas de corrientes complementarias, lo que permite mediante el uso de un amplificador operacional (alimentado con una fuente partida) en configuración diferencial, obtener voltajes de excursión bipolares.

3.4 Filtros

El filtrado de cada canal será realizado por filtros pasa bajos activos en topología Sallen-Key, dichos filtros serán de orden 4, es decir que serán implementados por dos bloques cascada como los que se observan en la Fig. 3.

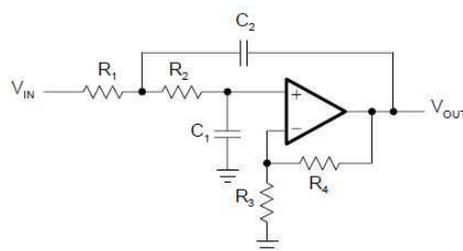


Fig. 3. Filtro pasa bajos Sallen-Key $n=2$ [1].

Debido que para lograr una distorsión mínima de la forma se requiere una respuesta de fase lineal, lo que conlleva a un retraso de grupo constante, se optó por utilizar filtros con los coeficientes de Bessel. Los amplificadores operacionales aquí utilizados pertenecen a la familia LMH664x, los cuales cuentan con características en frecuencias más que suficientes para la presente aplicación.

3.5 Display LCD y pulsadores

El funcionamiento de este elemento se basa en la representación de los caracteres almacenados en tablas en su memoria, para realizar esto se cuenta con diferentes señales de control. Se eligió un display de 40 caracteres por 2 líneas para poder de esta forma colocar y leer fácilmente nombres de archivos largos, incluyendo así la mayor cantidad posible de datos de la señal a generar en el nombre.

Las entradas leídas por el MCU para el control del sistema serán 4 (entrar, arriba, abajo, atrás) El botón “atrás” activa una interrupción por hardware. Además se incluyó un pulsador para resetear el sistema.

3.7 Alimentación

Esta etapa será realizada por reguladores de la familia LM78XX y LM79XX con sus respectivos filtrados, a su vez cada circuito integrado a ser alimentado presenta un filtrado de sus alimentaciones en sus cercanías, cada una de estas configuraciones adaptadas a los requerimientos especiales de cada dispositivo en particular, a destacar la importancia de realizar esto en los convertidores y MCU. Los valores de voltajes disponibles en la placa son 5 V, 3.3 V para los integrados que conforman la parte digital y 5 V. y -5 V. para la parte analógica, siendo el primero de estos realizado por un regulador diferente al mencionado en la parte digital.

3.8 Placa

En la Fig. 4. (a) se puede observar la capa superior de la placa prototipo utilizada para evaluar el sistema y en la Fig. 4. (b) la capa superior de la placa final industrial, cabe destacar que al momento de ser tomadas estas imágenes no se encontraban colocados todos los componentes



(a)



(b)

Fig. 4. Capa superior de las placas. (a) Prototipo (b) Placa final.

Desarrollo del Software

El software desarrollado para crear los archivos con los datos de las ondas a generar fue realizado en un software matemático, en lenguaje de programación orientado a objetos, lo que incluye la posibilidad de incorporar una interface gráfica con elementos tales como pop up menús, campos de edición de números con intervalos restringidos y diferentes tipos de gráficos para poder visualizar previamente las ondas generadas. Este software crea un archivo del tipo .txt, a ser almacenado en la memoria SD. Cabe destacar que este software es una herramienta más que se generó para explotar al máximo las posibilidades del sistema creado, pero no necesariamente es de uso obligatorio junto con el generador, ya que los archivos .txt con la información de las ondas

pueden ser creados de otras formas, respetando el formato del sistema. La Fig. 5 es un ejemplo de creación de dos ondas, por un lado en el Ch 1 se encuentra la señal modulada en amplitud por la señal presente en el Ch 2 y una portadora con frecuencia 10 veces mayor a la modulante.

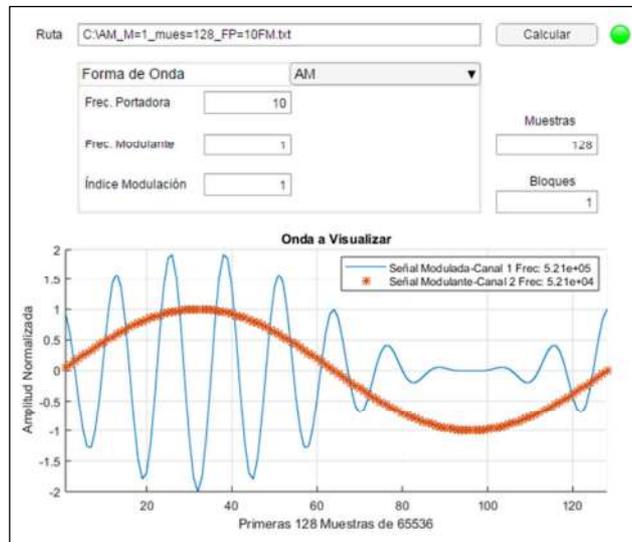


Fig. 5. Entorno gráfico, ejemplo con modulación en amplitud.

Ejemplo onda generada

A continuación en la Fig. 6 se puede visualizar la señal resultante de una modulación 8-QAM a la cual se le agrego un ruido blanco gaussiano de 20 dB, con un muestreo de 8 bits, la misma fue medida mediante un osciloscopio Tektronix TDS 1001B.

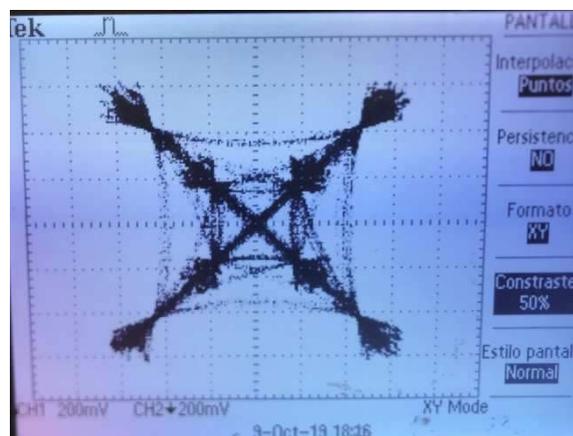


Fig. 6. Ejemplo de señal generada.

Conclusión

El dispositivo final no solo permite la posibilidad del estudio de prácticamente infinidad de ondas debido a la versatilidad que le otorga el software y a las características de la arquitectura y sus componentes, sino que también en sí mismo es fuente de formación ya que se han incluido puntos de prueba en distintas partes claves del procesamiento de las señales como así también en los buses digitales de cada canal.

Referencias

[1] Luis Enrique Avendaño, Análisis de la arquitectura Sallen-Key. (Researchgate, 08/01).

MEDIDOR DE MOTORES ELÉCTRICOS

Autor: Franco N. Mondino (fran163m@gmail.com)

Tutor: Ing. Javier G. Panero (jgpanero@gmail.com)

Departamento de Ingeniería Electrónica
Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María.
Avda. Universidad 450, Villa María, Córdoba, Argentina.

Palabras Claves: Motor, Mediciones.

Resumen

El proyecto se basa en la creación de un sistema capaz de medir los parámetros de funcionamiento de los motores eléctricos, para lograr esto se implementó una arquitectura de tres bloques, el primero de ellos es el encargado de medir la corriente y tensión RMS, el segundo capta el valor de las revoluciones por minuto, junto con la dirección de giro y el torque, por último el tercer bloque censa la temperatura. Además este bloque también cumple con la función de alimentación, adquisición de los datos de los bloques antes descritos, el control y configuración de todo el sistema. Estas dos últimas acciones junto con la visualización de los datos medidos se realiza mediante un software que se desarrolló en PC y la comunicación con los bloques es mediante el puerto USB

En cuanto a la parte mecánica se elaboró un sistema de carga regulable mediante el uso de poleas y correas, a ser controlado por un motor paso a paso, el cual modifica la carga del motor a ser ensayado en función de la variación de la tensión mecánica de las correas que varía el rozamiento sobre una polea fija. Esta tarea de regulación también será llevada a cabo por el tercer bloque descrito en el párrafo superior.

Todos los datos adquiridos en conjunción con la visualización mediante el uso de la PC permiten calcular curvas de potencia eléctrica, potencia mecánica y eficiencia.

Desarrollo

1. Bloque 1

Este bloque consta de un microcontrolador que es el encargado de la toma de datos analógicos, cálculo de las magnitudes medidas y envío de los datos al bloque 3. Además presenta las etapas de medición de corriente y tensión RMS, con sus adecuaciones de señal pertinentes.

1.1 Medición de corriente RMS

Para medir la corriente que toma el motor, se mide la caída de tensión existente en una resistencia colocada entre el bus de alimentación y el motor, un aspecto a destacar de esta resistencia es que su valor debe ser tal que no exista una gran disipación de potencia en esta, aún en el caso de máxima corriente de diseño, para lograr esto se realizó un arreglo de varias resistencias de bajo valor en paralelo, mejorando así también la relación entre la potencia disipada y la potencia nominal de las resistencias, cuestión que es de vital interés ya que si estas magnitudes son cercanas, el valor de la resistencia cambia debido a la variación térmica sufrida por esta [1]. La pequeña caída de tensión medida, será acondicionada por un amplificador operacional en configuración diferencial, con esto se logra eliminar gran parte de los ruidos que pueden existir en la medición y a su vez aplicarle una ganancia a la señal. El hecho que la corriente por momentos presente valores negativos y por lo tanto se generarían valores de voltaje negativos, crea la necesidad de la inclusión de un voltaje de referencia, tal que esta última situación no se produzca en los pines del microcontrolador. Seguida a esta etapa de ganancia se encuentra un filtro pasa bajos activo de dos polos con frecuencia de corte a los 100 KHz., el cual a

su vez presenta a su salida un filtro pasa bajos pasivos, este último actúa cuando el filtro activo pierde sus características de filtrado debido a las propiedades no lineales en frecuencia de los amplificadores operacionales [2]. Finalmente esta señal filtrada será la utilizada por el microcontrolador para el cálculo de corriente RMS, si bien el dato obtenido es de voltaje, el valor de la resistencia sobre la cual es medido es conocida y fue diseñada para no presentar variaciones significativas en su valor en las condiciones de trabajo. Cabe destacar que el cálculo de corriente RMS será realizado en su forma discreta.

1.2 Medición de voltaje RMS

En este caso debido a las magnitudes de los voltajes de entrada, la primera etapa de adecuación de señal será un atenuador del tipo pasa bajos, compuesto básicamente por un divisor resistivo que presenta un capacitor en paralelo entre el punto donde será tomado el voltaje ahora atenuado y masa. Luego esta señal será filtrada de igual manera que en el punto 1.1, es decir con un filtro pasa bajos activos en conjunto con un filtro pasa bajos pasivo a su salida. Por precaución también se incluyeron diodos zéner a la entrada del microprocesador para evitar que este reciba voltajes superiores a los que soporta. Nuevamente el cálculo será realizado en su forma discreta.

1.3 Procesamiento digital

El microcontrolador PIC18F258 será el encargado de realizar esta etapa, para ello primeramente se usaran los pines con conversores analógicos a digital (ADC) como pines de entrada para las señales obtenidas mediante las etapas de medición de corriente RMS y voltaje RMS. Dichos conversores tienen una cantidad máxima de bits de información de salida, es decir cuentan con una resolución máxima.

Otro recurso utilizado será la comunicación I²C con la cual este bloque esclavo relevará los datos obtenidos al maestro siguiendo un protocolo establecido para este proyecto, siendo también el maestro quien le brinde la configuración a este bloque para el procesamiento de la señal, informándole parámetros tales como el número de muestras, el período de muestreo, etc.

2. Bloque 2

2.1 Medición de RPM y sentido de giro

Para la obtención del valor de las RPM se utilizó un optoacoplador en conjunto con un encoder rotativo ranurado, obteniéndose así una frecuencia de pulsos proporcional a las RPM y al número de ranuras presente en el encoder. Para la detección del sentido de giro es necesario colocar otro optoacoplador desfasado espacialmente con el primero pero sobre el mismo encoder, para así mediante la comparación de las señales obtenidas por ambos determinar en qué sentido es la rotación. Debido a que la señal de los optoacoplador a fines prácticos es una señal de solo dos estados válidos y para evitar que ruidos en esta afecten la conversión creando falsos pulsos, se incluye un comparador del tipo Schmitt Trigger. Finalmente el microcontrolador hará el cálculo con los datos recabados por dos timer internos, siendo uno configurado como contador de pulsos, al cual le llegará la señal del comparador Schmitt Trigger y el restante como contador de tiempo.

2.2 Medición de par motor

Simplificando la parte mecánica del banco de pruebas, para la medición del par motor se utilizará una polea fija, por un lado conectada al eje del motor a ser ensayado y por el otro se encontrará la parte donde se regula la carga, aquí se conectará una galga extensométrica, elemento cuya resistencia varía en función de la deformidad que esta sufra. Para la lectura de este valor cambiante de resistencia se utilizará un esquema del tipo puente de Wheatstone junto con un circuito integrado especial para estas configuraciones, encargado de realizar la conversión analógica a digital y mediante comunicación serie enviar el dato al microcontrolador. Cabe

destacar que el cálculo del par motor será realizado directamente en la PC, para así poder ajustar de manera más simple cambios en cuanto al valor del radio del eje.

2.3 Procesamiento digital

Esta etapa será realizada por un microcontrolador PIC18F258, que actuará como en el caso del bloque 1, es decir en modo esclavo, relevando los datos obtenidos al maestro, según el protocolo establecido, en base a la configuración que este último le determine, inclusive la ganancia del ADC.

3. Bloque 3

3.1 Control del sistema

Para facilitar la implementación de la comunicación entre el bloque y la PC se optó por utilizar una placa arduino, evitándose así incompatibilidades en la conexión USB, ya que dicha placa presenta una plataforma y librerías ya desarrolladas en cuestiones de protocolo USB y de drivers para sistemas operativos. Otra de las razones que impulsó esta decisión es el hecho que también existen librerías para el comando de esta placa en el software matemático MatLab, lo que hace posible que el procesamiento de datos, generación de gráficos y la creación de la interfaz con el usuario sea un proceso más sencillo y potente.

Como se ha mencionado antes, este bloque trabajará en modo maestro recabando la información medida por el bloque 1 y 2, a dichos bloques se les otorgó una dirección fija, para así identificarlos fehacientemente, además para que esta comunicación sea coherente y puedan ser interpretados correctamente los datos, se estableció un formato referente al vector enviado por los bloques esclavos. Este vector estará compuesto primeramente un puntero de 8 bits con el cual se podrá determinar la ubicación del vector en la tabla de medición del bloque, seguido del tipo de dato que se envía, es decir si la información es sobre tensión RMS, corriente RMS, etc., también codificados en 8 bits y preestablecidos desde el comienzo, luego se encontrará el dato medido en un formato de 16 bits y por último la marca de tiempo en que se realizó la medida, este parámetro será de una longitud de 24 bits. Para la configuración de los bloques se envía directamente el código establecido para de cada una de las diferentes variables que se desea modificar en los bloques y su nuevo valor, siendo este último seleccionado solo entre opciones válidas.

3.2 Control del motor paso a paso

Este motor será el encargado de cambiar la tensión mecánica ejercida por la polea al eje del motor, es decir que mediante su regulación se varía la carga del motor. Su control se realiza mediante la placa arduino y como driver se utiliza un circuito integrado que presenta un doble puente en H. En caso de necesitar colocar un motor de corriente continua en lugar del paso a paso, se puede utilizar el mismo integrado pero aprovechando solamente un puente H, y las salidas PWM que cuenta la placa arduino, con la inclusión de un circuito que genere a partir de dicha señal dos señales PWM adecuadas para el comando del puente H.

3.3 Alimentación

Si bien la alimentación es llevada a cabo por dos fuentes ATX, lo que se debió desarrollar es una placa capaz de proporcionar un correcto uso de los buses de alimentación de estas, creando una buena disposición de los conectores que alimentan a todos los bloques. Esta placa también será la encargada de interconectar todos los bloques, es decir que cuenta con conectores para todos los buses de comunicación de cada bloque, además sobre la misma se implementó el driver del motor paso a paso.

4 MatLab

A continuación en la Fig. 1 se puede observar la interfaz desarrollada para PC realizada en el software matemático MatLab, en donde se aprecian diferentes parámetros a variar en las mediciones de cada variable. Cabe destacar que el presente proyecto fue parte de una beca, la cual finalizó antes de poder realizarse una integración completa de todo lo desarrollado.

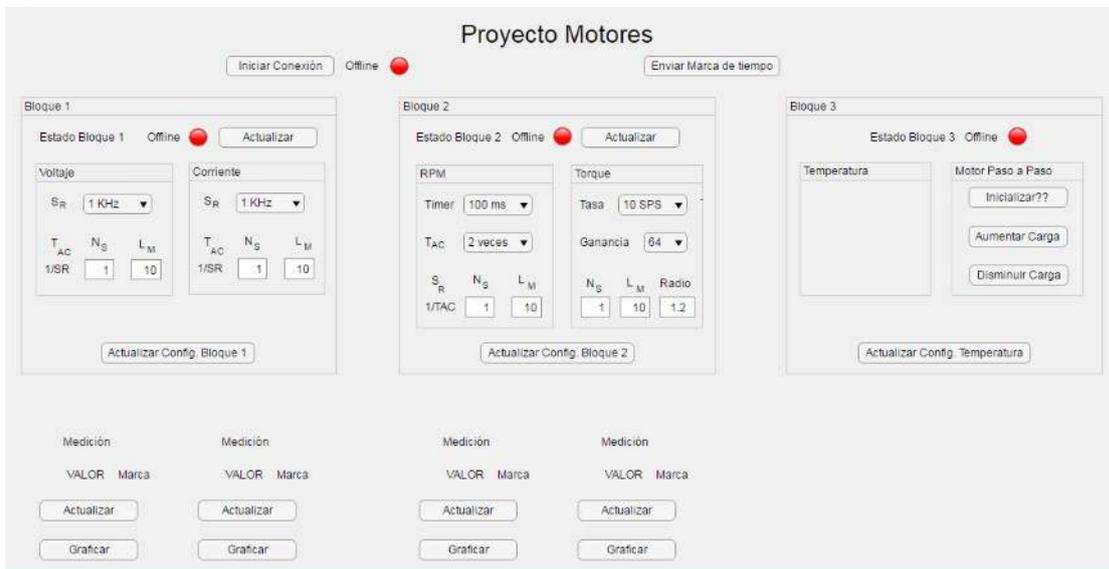


Fig. 1 Interfaz en MatLab.

Conclusión

El sistema de medición aquí creado presenta muchas ventajas no solo en las cuestiones directas para la que fue creado ya que puede controlarse y visualizarse los parámetros de trabajo de los motores eléctricos en gran variedad de situaciones, sino que también es una excelente fuente de análisis y estudio ya sea que se trate del sistema completo como de cada bloque individual. Otro aspecto a destacar es la ventaja que genera la arquitectura modular utilizada ya que crea la posibilidad de adaptar o incluir nuevos bloques de mediciones con tan solo unos ajustes.

Referencias

- [1] Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales – William D. Callister, Jr – Editorial Reverté.
- [2] Electrónica – Allan R. Hambley- Segunda edición, editorial Prentice Hall.

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN UP-CONVERTER DE 40 MHZ A 920 MHZ

Autor: Diego J. Bollatti (dbollatti@gmail.com.ar)
Tutor: Ing. Javier G. Panero (jgpanero@gmail.com)
Departamento de Ingeniería Electrónica
Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María.
Avda. Universidad 450, Villa María, Córdoba, Argentina.

Palabras Claves: Up-Converter, Banda ISM, Microstrip, Simulación RF.

Resumen

En el presente trabajo se documenta el desarrollo de un conversor de frecuencia “Up-Converter” (por su denominación en inglés) que elevará la frecuencia de 40 MHz a 920 MHz para su posterior uso didáctico en cátedras de la especialidad en RF – radiofrecuencia de Ingeniería Electrónica. También, será el trabajo final de grado a presentar.

El objetivo es poder realizar un Up-Converter modular de modo que cada bloque que lo compone pueda ser medido y evaluado individualmente. Para ello, en caso de ser necesario, se utilizarán circuitos integrados específicos y técnicas de diseño en radiofrecuencia para realizar la placa de circuito impreso. El substrato elegido será FR4 ya que es de fácil aprovisionamiento y el traslado del diseño de circuito a la placa será mediante transferencia térmica, por lo cual se esperan ciertos desvíos. Además, cada bloque poseerá en su entrada y/o salida conectores SMA (SubMiniature version A) para facilitar su medición con instrumental de laboratorio.

Considerando que el Up-Converter aún no está completo, debido a que algunos bloques aún están en desarrollo, los resultados logrados hasta el momento son satisfactorios pero parciales. Lo que supone que el diseño es satisfactorio y acorde a los objetivos planteados por lo que el sistema final se ve prometedor.

Introducción

En radiofrecuencias, los circuitos conversores de frecuencias constituyen uno de los componentes esenciales en las cadenas de transmisión y recepción de señales. Se utilizan para desplazar la señal de entrada hacia otra región del espectro de radiofrecuencia con diversos objetivos: cambiar la frecuencia, filtrado, amplificación, realizar modulaciones o demodulaciones. El conversor de frecuencias elegido en este proyecto es un Up-Converter que trasladará la señal de entrada de 40MHz a una frecuencia de salida de 920MHz en la banda ISM (bandas industriales, científicas y médicas). Dicha frecuencia fue elegida debido a que está en una banda de frecuencias radioeléctricas declaradas de uso compartido en el ámbito del territorio argentino[1] y no requiere de autorización para su uso.

En este informe se describe la realización de los bloques que componen al Up-Converter: amplificadores, oscilador local, mixer (mezclador) y filtros, en donde algunos bloques hacen uso de circuitos integrados. Para su implementación se utilizará la técnica de Microstrip y se emplearán placas doble faz, en la superficie superior se encuentra el circuito realizado y en la inferior el plano de referencia o masa. En el diseño se utilizará el substrato FR4 ya que es de bajo costo, lo que brinda la libertad de realizar múltiples pruebas de ensayo error, y se trasladará el circuito a la placa mediante transferencia térmica. Todo esto provocará ciertos desvíos en los resultados finales ya que para obtener resultados óptimos se debería utilizar un substrato con menores pérdidas y las pistas deberían ser lo más exactas posibles[2].

Una vez que los bloques estén funcionando, se realizará la conexión entre los mismos y se procederá al ajuste fino para obtener la respuesta deseada tanto en la estabilidad de la frecuencia como en su potencia.

Desarrollo

1. Diagrama de bloques

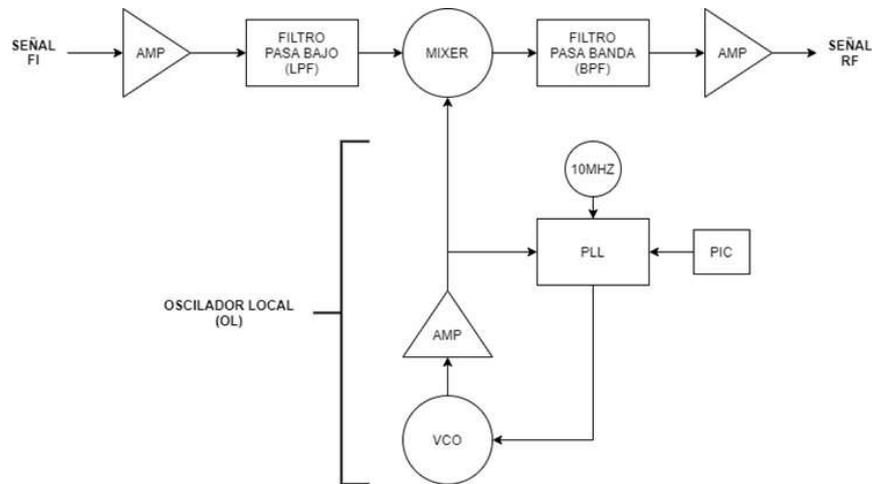


Fig. 1. Diagrama en bloques del Up-Converter.

En la Fig. 1 se puede observar un esquema de lo que se va a realizar:

Señal FI (o frecuencia intermedia): es la señal de entrada. La misma va a ser una señal de banda pasante centrada en 40MHz en principio obtenida de un generador de señales.

Filtro pasa bajo (LPF o Low Pass Filter): es el encargado de filtrar la señal de entrada para eliminar componentes indeseables de alta frecuencia.

Mixer o Mezclador: es el dispositivo encargado de mezclar las dos señales: FI y la señal del oscilador local. Obteniendo la suma y la resta de ambas frecuencias.

Oscilador Local (OL): compuesto por un VCO (Voltage-controlled oscillator u oscilador controlado por voltaje) y un PLL (phase-locked loop o lazo de seguimiento de fase) programable, este se programa con un microcontrolador mediante datos que se envían en serie para producir una señal de 960MHz a partir de un oscilador de referencia para de 10MHz.

PIC (Peripheral Interface Controller o controlador de interfaz de periféricos): es un microcontrolador utilizado para configurar el PLL programable.

Filtro pasa banda (BPF o Bandpass Filter): es el encargado de dejar pasar la señal de RF elegida y atenuar las demás componentes.

Señal RF (Radiofrecuencia): es la señal de salida. Es la que se va a transmitir a 920MHz.

AMP (Amplificador): permiten acondicionar el nivel de señal.

1.1 Impedancia controlada

En algunos bloques se deberá de tener en cuenta el ancho de las pistas, éstas deberán ser de un ancho específico en la etapa de alta frecuencia para cumplir con el requerimiento de impedancia controlada de 50Ω. La fórmula para calcular el ancho es conocida[3], por lo cual solo se deben reemplazar los valores por los correspondientes de la placa utilizada.

$$A = \frac{Z_0}{60} * \sqrt{\frac{\epsilon_r + 1}{2}} + \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1} * \left(0,23 + \frac{0,11}{\epsilon_r}\right) = \frac{50}{60} * \sqrt{\frac{5,4}{2}} + \frac{3,4}{5,4} * \left(0,23 + \frac{0,11}{4,4}\right) = 1,3729 \quad (1)$$

$$B = \frac{60\pi^2}{Z_0 * \sqrt{\epsilon_r}} = \frac{60\pi^2}{50 * \sqrt{4,4}} = 5,6462 \quad (2)$$

$$\frac{W}{h} = \frac{2}{\pi} * \left[B - 1 - \ln(2B - 1) + \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r} * \left(\ln(B - 1) + 0,39 - \frac{0,61}{\epsilon_r} \right) \right] \quad (3)$$

$$\frac{W}{h} = \frac{2}{\pi} * \left[5,6462 - 1 - \ln(2 * 5,6462 - 1) + \frac{3,4}{8,8} * \left(\ln(5,6462 - 1) + 0,39 - \frac{0,61}{4,4} \right) \right] = 1,9612 \quad (4)$$

$$W = 1,9612 * h = 1,9612 * 1,5\text{mm} \cong 2.8 \text{ mm} \quad (5)$$

Dónde: A y B son ecuaciones de cálculo completario, Z_0 es la impedancia característica, ϵ_r es la constante dieléctrica relativa del FR4, W es el ancho de las pistas y h es el grosor del dieléctrico.

Teniendo en cuenta lo anterior, se procede a desarrollar los bloques y testear los mismos.

1.2 Amplificadores

El objetivo de estos es aumentar el nivel de una señal para que tenga el nivel de potencia requerido por el bloque siguiente. Para su realización se utilizaron los siguientes integrados:

BGA2869 (de NXP): permite obtener una ganancia de aproximadamente 30 dB con una potencia máxima de salida de 10 dBm en la frecuencia de 900MHz. Fig. 2.a.

MMG3H21NT1 (de NXP): permite obtener una ganancia de aproximadamente 19 dB con una potencia máxima de salida de 20 dBm en la frecuencia de 900MHz. Fig. 2.b.

Se realizaron placas de prueba donde se obtuvieron valores de ganancia próximos a los descritos.

1.3 Filtro pasa bajo (LPF)

Se utiliza para eliminar las componentes de frecuencias mayores a la señal de entrada. Y como la misma es de 40 MHz se prevé realizarlo con componentes de parámetros concentrados ya que no habría ningún inconveniente en la frecuencia de trabajo[4].

1.4 Mixer

Es un dispositivo que combina dos señales eléctricas en una señal de salida compuestas. Para su realización se utilizará el siguiente integrado:

MAMX009239-001500 (de MACOM).

1.5 Filtro pasa banda (BPF)

Se prevé realizarlo en tecnología Microstrip ya que su frecuencia central de 920 MHz lo permite[5]. Esto es de conocimiento propio ya que se han realizado filtros de este tipo en el transcurso de la carrera.

1.6 Oscilador Local (OL)

Para su realización se empleó un VCO junto a un PLL programable, además del microcontrolador que se utiliza para programar el mismo. Los componentes utilizados fueron: VCO MAX2624 (de MAXIM) y PLL ADF4118 (de Analog Devices).

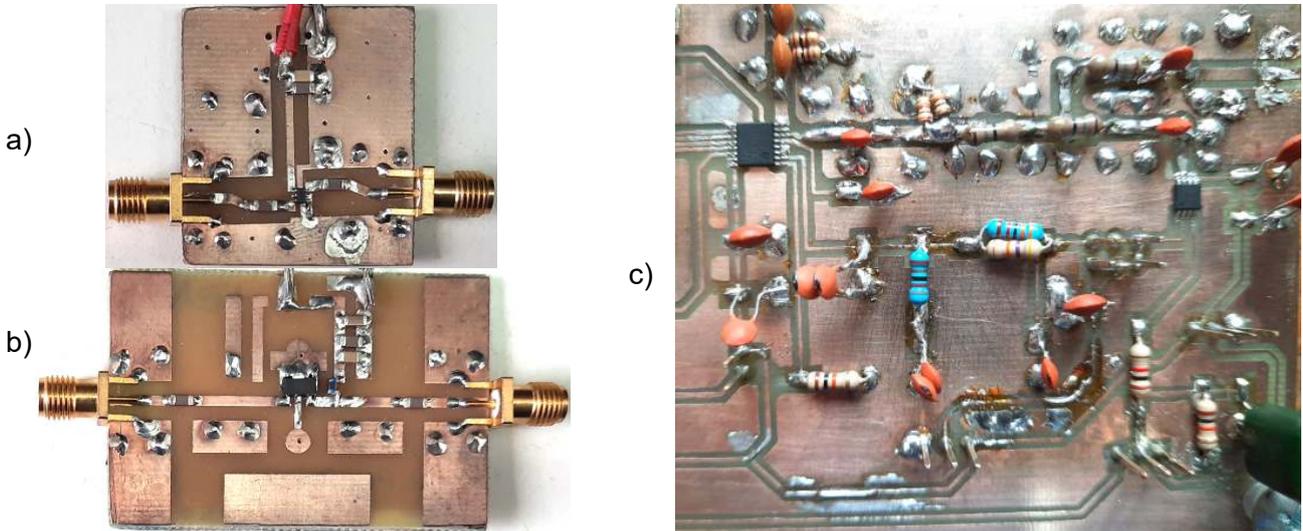


Fig. 2. Placas de circuito prototipo.

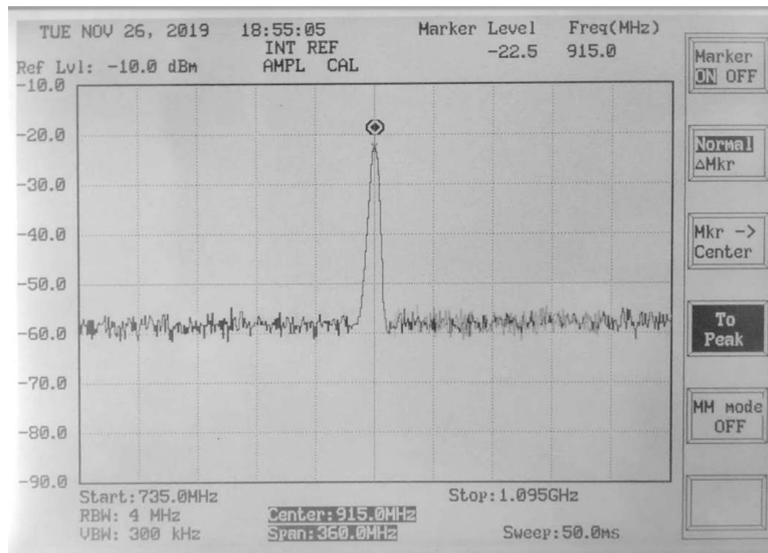


Fig. 3. Respuesta de salida en frecuencia.

En un principio se realizó la placa y se programó para obtener una frecuencia de salida de 915MHz, en la cual el PLL se enganchó y mantuvo estable con un nivel de salida de -12,5 dBm como se observa en la fig. 3. En ésta medición se incluye un atenuador de 10dB a la entrada del analizador de espectros GWInstek GSP-827. Cabe mencionar que también es capaz de generar una señal de 960MHz. Para su diseño se siguió las recomendaciones de diseño del libro PLL Performance, Simulation, and Design[6]. Se proyecta realizar una nueva placa a partir del prototipo presentado en la fig. 2.c. para mejorar las características de estabilidad y ruido de fase.

2. Funcionamiento del Up-Converter

El funcionamiento del mismo consiste (siguiendo el diagrama de bloque de la fig. 1) en:

La señal de entrada FI de 40MHz es filtrada por el filtro pasa bajo para eliminar los componentes de alta frecuencia que pueden llegar a generar ruido.

La señal FI se mezcla con la señal generada por el oscilador local de 960MHz, obteniendo como resultado dos señales (960 ± 40) MHz.

El filtro pasa banda se encarga de seleccionar y dejar pasar una sola de las dos señales (en este caso la de 920MHz) hacia la salida RF.

Los amplificadores, como se mencionó anteriormente, son para adecuar el nivel de potencia de las señales con las que se trabaja. Ya que, por ejemplo, el mixer necesita una potencia mínima de 17 dBm en el puerto del oscilador local.

Conclusión

El desarrollo final del Up-Converter no está terminado pero los resultados parciales permiten obtener una perspectiva de lo que se puede esperar. Los prototipos (amplificadores y oscilador local) respondieron adecuadamente luego del armado y testeado, observando algunos errores los cuales van a ser corregidos en la placa final. Los bloques que aún quedan armar seguramente seguirán el mismo camino de testeado y corrección. El bloque que supone mayor dificultad de diseño es el oscilador local, ya que posee varios circuitos integrados programables. Sin embargo se obtuvieron resultados satisfactorios y se espera que el resto de los bloques logren buen desempeño también.

Otro resultado obtenido que se destaca del proyecto es la posibilidad de trabajar en UHF (Ultra High Frequency) con el substrato FR4 teniendo en cuenta las limitaciones del mismo en frecuencia ya que presenta pérdidas considerables arriba de los 2GHz[7]. Si bien no es el substrato ideal para este tipo de aplicaciones, desde el punto de vista educativo es posible utilizarlo para realizar distintos circuitos y poder visualizar cómo funcionan. Todo esto hace que sea de gran ayuda didáctica en cátedras de radiofrecuencia una vez terminado el proyecto.

Agradecimientos

A la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Villa María y al Ingeniero Javier Guillermo Panero, tutor de la Beca de Investigación y Servicio realizada en 2019.

Referencias

- [1] https://www.enacom.gob.ar/bandas-no-licenciadas_p680
- [2] Foundations for microstrip circuit design (1991) - Edwards, T. C.
- [3] Microstrip Filters for RF/Microwave Applications (2001) - Jia-Sheng Hong, M. J. Lancaster.
- [4] Fundamentos en la Teoría de Filtros (2016) - Santiago Cogollos Borrás.
- [5] Analog and Digital Filter Design (2002) - Steve Winder.
- [6] PLL Performance, Simulation, and Design 5th Edition (2017) - Dean Banerjee.
- [7] Foundations for microstrip circuit design (1991) - Edwards, T. C.

APORTES DE LAS LÍNEAS MICROSTRIPS COMO MÉTODO DIDÁCTICO EN EL ESTUDIO DE LOS STUBS

Micael O. Grosso (grossomicael@gmail.com)
Tutor: Ing. Esp. Marcelo O. Cejas (mcej@frvm.utm.edu.ar)
Departamento de Ingeniería Electrónica
Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María.
Avda. Universitaria 450, Villa María, Córdoba, Argentina.

Palabras Claves: línea de transmisión, stubs, microstrip, filtro

Resumen

El presente trabajo radica en utilizar a las líneas microstrips para el estudio de los stubs en la cátedra Medios de Enlaces dictada en la UTN-FRVM. Para ello, se diseñó e implementó dos filtros (un pasa bajo y un pasa alto) Butterworth de tercer orden, con frecuencia de corte igual a 1,5GHz. Se midió la respuesta en frecuencia de ambos filtros en el analizador de espectro (Gw Instek GSP-827). Teniendo una impedancia de entrada, como de salida, de 50Ω. Los resultados obtenidos de ambos filtros evidencian las bondades de utilizar este tipo de líneas T.E.M. para fines didácticos. Brindando la posibilidad a los estudiantes de trasladar los conocimientos teóricos abordados en el transcurso de la temática. Aunque este trabajo fue concedido a una cátedra en particular, se puede extender a otras con facilidad. Por ejemplo, es factible la implementación de estos tipos de filtros cuyas respuestas en frecuencia son abordados en Teoría de Circuitos II.

Introducción

Una línea microstrip o microtira es una variante de línea de transmisión ampliamente utilizada en el rango de frecuencia de las microondas. Esta línea consta de una fina tira conductora ubicada en un lado de un sustrato dieléctrico, que tiene un plano de masa en el otro lado, Fig. 1.

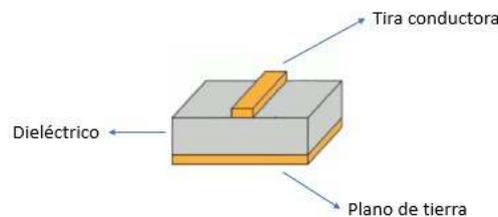


Fig. 1: Estructura de las líneas microstrip.

La estructura de estas líneas, permite la construcción de líneas de transmisión T.E.M. a un costo excesivamente bajo. Además, no es necesario recurrir a procedimientos avanzados para construirlas; si su aplicación está destinada al ámbito académico.

Estas bondades, descrita brevemente en el párrafo anterior, posibilita, tanto a docentes como a estudiantes, disponer de líneas de transmisión T.E.M. a un bajo costo, con materiales disponibles en el mercado local y su implementación es factible sin recurrir a procedimientos avanzados de fabricación.

Sustrato

El sustrato utilizado en la construcción de los filtros es el FR-4. En la Tabla 1, se resumen las características físicas y eléctricas del mismo.

Tabla 1. Características físicas y eléctricas del sustrato.

	Valor Típico
Espesor del sustrato	1,8 mm
Espesor de la lámina de cobre	0,001 mm
Constante dieléctrica	4,7
Tangente de pérdida	0,014

La relación entre el espesor del sustrato y el de la tira conductora es

$$\frac{t}{h} = \frac{0,001 \text{ mm}}{1,8 \text{ mm}} = 5,55 \times 10^{-4} \quad (1)$$

Esta relación a ser menor a 0,005, no es necesario realizar correcciones en las dimensiones de las líneas que componen ambos filtros.

Diseño del filtro pasa bajo

La topología empleada para implementar el filtro pasa bajo es el stub en circuito abierto. Esta estructura parte de la impedancia escalonada; La diferencia radica en remplazar las tiras de baja impedancia por stubs en circuito abierto, Fig. 2.

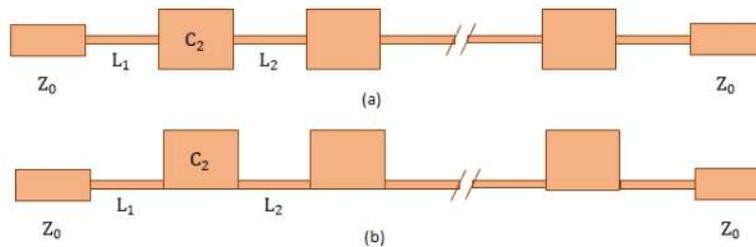


Fig. 2: (a) Topología en impedancia escalonada.
(b) Topología usando stubs en circuito abierto.

A continuación, se listan los pasos a seguir para diseñar este filtro. Los valores de los elementos del filtro prototipo pasa bajo son $L'_1 = L'_3 = 1$ $C'_2 = 2$

El valor de los elementos reactivos es

$$L_1 = L_3 = \frac{L'_1 \times R_o}{2\pi f_c} = \frac{1 \times 50 \Omega}{2\pi \times 1,5 \text{ GHz}} = 5,3 \text{ nHy} \quad (2)$$

$$C_2 = \frac{C'_2}{2\pi f_c R_o} = \frac{2}{2\pi \times 1,5 \text{ GHz} \times 50 \Omega} = 4,24 \text{ pF} \quad (3)$$

Se estableció que $Z_{oc} = 25\Omega$ y $Z_{ol} = 90\Omega$. El ancho de las líneas que actúan como inductor, con la condición de diseño $W/h < 2$, es

$$A = \frac{Z_{ol}}{60} \sqrt{\frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r}} \left(0,23 + \frac{0,11}{\epsilon_r} \right) = \frac{90\Omega}{60} \sqrt{\frac{4,7+1}{2} + \frac{4,7-1}{4,7+1}} \left(0,23 + \frac{0,11}{4,7} \right) = 2,7 \quad (4)$$

$$\frac{W}{h} = \frac{8e^A}{e^{2A}-2} = 0,544 \Rightarrow W = 0,544 \times h = 0,544 \times 1,8 \text{ mm} = 0,98 \text{ mm} \quad (5)$$

El largo de ambas tiras conductoras es

$$\epsilon_{ef} = \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 12 \frac{h}{W}}} \right) = \frac{4,7+1}{2} + \frac{4,7-1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 12 \times \frac{1}{0,544}}} \right) = 3,24 \quad (6)$$

$$\lambda_{gL} = \frac{300}{f(\text{GHz}) \sqrt{\epsilon_{ef}}} (\text{mm}) = \frac{300}{1,5 \times \sqrt{3,24}} = 111 \text{ mm} \quad (7)$$

$$l_L = \frac{\lambda_{gL}}{2\pi} \sin^{-1} \left(\frac{\omega_c L}{Z_{ol}} \right) = \frac{111}{2\pi} \sin^{-1} \left(\frac{2\pi \times 1,5 \text{ GHz} \times 5,3 \text{ nHy}}{90} \right) = 10,39 \text{ mm} \quad (8)$$

El ancho de la línea que actúa como capacitor, con la condición de diseño $W/h < 2$, es

$$A = \frac{Z_{oc}}{60} \sqrt{\frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r}} \left(0,23 + \frac{0,11}{\epsilon_r} \right) = \frac{25\Omega}{60} \sqrt{\frac{4,7+1}{2} + \frac{4,7-1}{4,7+1}} \left(0,23 + \frac{0,11}{4,7} \right) = 0,868 \quad (9)$$

$$\frac{W}{h} = \frac{8e^A}{e^{2A}-2} = 5,19 \Rightarrow W = 5,19 \times h = 5,19 \times 1,8 [\text{mm}] = 9,34 \text{ mm} \quad (10)$$

El largo de la tira conductora es

$$\epsilon_{ef} = \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 12 \frac{h}{W}}} \right) = \frac{4,7+1}{2} + \frac{4,7-1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 12 \times \frac{1}{5,19}}} \right) = 3,87 \quad (11)$$

$$\lambda_{gC} = \frac{300}{f(\text{GHz}) \sqrt{\epsilon_{ef}}} (\text{mm}) = \frac{300}{1,5 \times \sqrt{3,87}} = 102 \text{ mm} \quad (12)$$

$$l_C = \frac{\lambda_{gC}}{2\pi} \tan^{-1}(\omega C Z_{oc}) = \frac{102}{2\pi} \tan^{-1}(2\pi \times 1,5 \text{ GHz} \times 4,24 \text{ pF} \times 25\Omega) = 12,74 \text{ mm} \quad (13)$$

En la Tabla 2, se resume las dimensiones de las tiras conductoras.

Tabla 2. Dimensiones de las tiras microstrips.

i	W_i (mm)	L_i (mm)
1	0,98	10,39
2	9,34	12,74
3	0,98	10,39

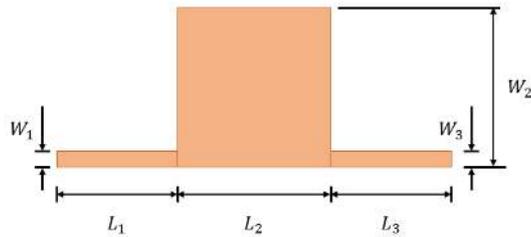


Fig. 3: Referencia de las dimensiones de las tiras.

En la Fig. 4, se muestra la respuesta en frecuencia del filtro en el simulador.

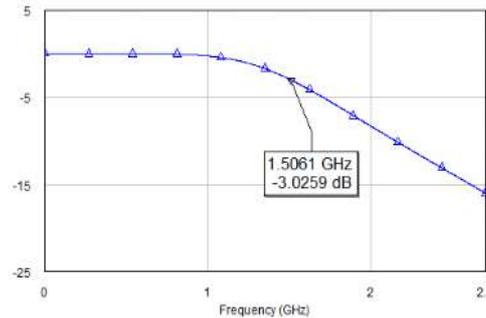


Fig. 4: Referencia de las dimensiones de las tiras.

La respuesta en la simulación, determino que la frecuencia de corte es igual a 1,5GHz, concordando con valor establecido en el diseño.

En la Fig. 5, se muestra la respuesta en frecuencia del filtro en el analizador de espectro.



Fig. 5: Respuesta del filtro en el analizador de espectro.

La respuesta del filtro indico que en la banda de paso la atenuación es de 3dB, y la frecuencia de corte es igual a 1,26GHz. Es decir, hay un corrimiento en la curva (en la conclusión, se detallan las causas que originan este corrimiento).

Concluyendo, en la Fig. 6 se muestra el filtro implementado.



Fig. 6: Filtro pasa bajo construido.

Diseño del filtro pasa alto

Los filtros pasa banda pueden ser empleados como pasa alto, si el ancho de banda es lo suficientemente extenso. En otras palabras, el filtro propuesto, como pasa alto, es en realidad un pasa banda.

La topología del filtro implementado es un filtro pasa banda con stubs en circuito abierto. Esta estructura, parte del filtro pasa banda con stubs en cortocircuito. La conversión del primero al segundo, se logra extendido el largo de los stubs en $\lambda/4$.

En la Tabla 3, se listan el ancho y largo de las líneas microstrip que conectan a los stubs.

Tabla 3: Ancho y largo de las líneas que conectan los stubs..

i	$W_{i,i+1}$ (mm)	$\lambda_{gi+i1}/4$ (mm)
1	3,27	17,8
2	5,54	17,4

En la Tabla 4, se listan el ancho y largo de los stubs.

Tabla 4: Ancho y largo de los stubs.

i	W_i (mm)	$\lambda_{gi}/2$ (mm)
1	4,11	35,2
2	3,27	35,6
3	6,14	34,6

En la Fig. N°7 se visualiza la respuesta en frecuencia del filtro en el simulador y en el analizador de espectro.

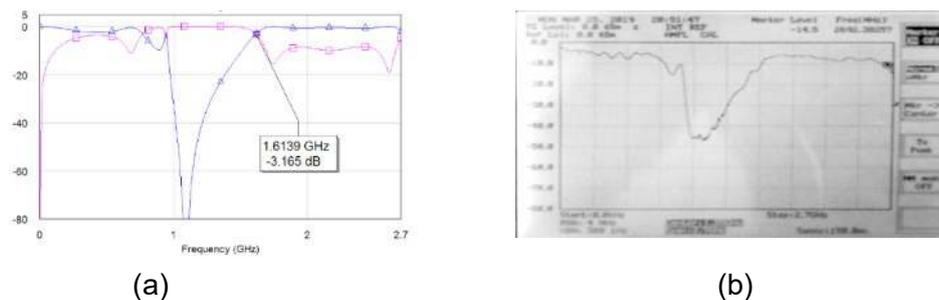


Fig. 7: (a) Respuesta en frecuencia del filtro en el simulador.
(b) Respuesta en frecuencia del filtro en el analizador de espectro.

Finalizando, en la Fig. 8 se muestra el filtro implementado.



Fig. 8: Filtro implementado.

Conclusión

La respuesta de los filtros expuso la conveniencia de emplear este tipo de líneas T.E.M. como método didáctico en el estudio de los stubs. Su diseño se efectuó utilizando software de código abierto (específicamente KiCad y Scilab).

Por otra parte, la implementación de ambos filtros se basó en el proceso artesanal (es decir, ambos diseños se transfirieron al sustrato a través de papel transfer) demostrando que no es necesario recurrir a procesos complejos de fabricación.

Se remarca, que los resultados obtenidos de los filtros, en el analizador de espectro, tienen discrepancia con los obtenidos en el simulador. Pero son lo suficientemente aceptables para ser utilizados en el ámbito académico.

Finalizando, las causas que originan la diferencia en la respuesta del simulador con las obtenidas en el analizador de espectro, se listan a continuación:

- Las pérdidas en las láminas del cobre del sustrato ocasionan que las líneas microstrips que actúan como inductores y capacitores no sean ideales introduciendo modificaciones en la respuesta del filtro. Además, se debe considerar las pérdidas del sustrato.
- El filtro construido se implementó con un stub en circuito abierto, teniendo la mayor pérdida por radiación.
- Las líneas microstrips son líneas cuasi TEM, pero el tratamiento teórico se las considera TEM, con la finalidad de simplificar su estudio.
- Las ecuaciones de síntesis para determinar la longitud y ancho de las líneas microstrips no son exactas, si no aproximadas.
- La ausencia de un blindaje en el filtro causa perturbaciones en las señales que son transmitidas en este circuito debido a campos eléctricos, magnéticos y ondas electromagnéticas externas.
- Las discontinuidades en las secciones de las líneas, introducen modificaciones en el circuito equivalente de la malla del filtro, por lo tanto, en la respuesta del filtro.

Referencias

G. C. Temes, and S. K. Mitra, *Modern Filter Theory and Design*, Wiley, New York, 1973.

G. Mattaei, L. Young, and E. M. T. Jones, *Microwave Filters, Impedance-Matching Networks, and Coupling Structures*, Artech House, Norwood, MA, 1980.

J. D. Rhodes, *Theory of Electrical Filters*, Wiley, New York, 1976.

K. C. Gupta, R. Garg, I. Bahl, and P. Bhartis, *Microstrip Lines and Slotlines*, Second Edition, Artech House, Boston, 1996.

R. E. Collin, *Foundations for Microwave Engineering*, Second Edition, McGraw-Hill, New York, 1992.

R. Saal and E. Ulbrich, *On the design of filters by synthesis*, 1958.

DISEÑO DE ENSAYO PARA LA DETERMINACION DE LA TASA DE ENSUCIAMIENTO DE SUPERFICIES MODIFICADAS DE ACERO INOXIDABLE

Franco Arcas¹, Andrea Gomez Sanchez^{1,2*}

1. Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María, Villa María, Argentina.
 2. Centro de Investigaciones y Transferencia de Villa María – CONICET, Villa María, Argentina.
- *Directora Beca MAUTIVM0005155TC

Resumen

El objetivo de este proyecto es desarrollar un dispositivo de ensayo para la evaluación de la tasa de ensuciamiento sobre superficies de acero inoxidable, que permita la comparación entre diferentes condiciones superficiales obtenidas por anodizado u otros métodos. Los dispositivos necesarios para la realización del estudio serán fabricados en una etapa posterior, por los integrantes del grupo de trabajo.

En esta etapa, realizada durante el periodo de Aislamiento Social, Preventivo y Obligatorio ditado por el Poder Ejecutivo Nacional (DECNU-2020-297-APN-PTE), se realizó el diseño al detalle de las piezas y partes que conforman el dispositivo de ensayo. Se elaboraron los planos, protocolos de ensamble y la planificación de las etapas de fabricación de las piezas y elementos constructivos de un intercambiador de calor de escala laboratorio, que permita la evaluación de muestras de un área efectiva de 24 cm² (4cm x 6cm), pudiéndose adaptar a otras geometrías. El conjunto contará con sensores que permitan el control de las condiciones de temperatura y caudal de los ensayos. Estas características permitirán realizar un estudio de la correlación entre el tipo de fluido utilizado, el tratamiento superficial realizado sobre la muestra y la cantidad de ensuciamiento adherido en la placa de prueba.

Introducción

Los intercambiadores de calor de placas se usan ampliamente para pasteurizar productos alimenticios líquidos (por ejemplo, leche líquida). La acumulación de material incrustante en intercambiadores de calor acorta el tiempo de funcionamiento, reduce la eficiencia operativa y puede aumentar el riesgo de contaminación microbiana [1,2]. La eliminación por medios químicos y/o mecánicos, representa una carga económica y ambiental significativa para la industria alimentaria [3,4]. Se estima que la limpieza para eliminar la suciedad representa aproximadamente el 15% del tiempo de producción y el 80% de los costos adicionales en la industria láctea [4,5]. La detección y el monitoreo de incrustaciones junto con su limpieza representan altas demandas para el sistema de medición y análisis [6].

El ensuciamiento es un proceso muy complejo en el que muchos parámetros geométricos, físicos y operativos están involucrados con una interacción poco conocida. La rugosidad de la superficie es una característica importante que influiría en gran medida en los mecanismos de incrustación de la cristalización [7]. Existe una necesidad continua de métodos para disminuir la acumulación de incrustaciones en los equipos de procesamiento térmico de alimentos para, mejorar la eficiencia del procesamiento, reducir la carga ambiental de los agentes de limpieza químicos y mantener un suministro de alimentos seguro [8]. Esto ha llevado a la investigación y desarrollo de las denominadas superficies Non-fouling, un área demandante de grandes esfuerzos y recursos de estudios que superar estos desafíos [9].

Existen numerosas alternativas en evaluación relacionadas con la aplicación de recubrimientos que minimicen la tasa de fouling en superficies metálicas. Una estrategia es la aplicación de recubrimientos aplicados como pinturas [10], útil en la industria naval. Otra es la realización de tratamientos que modifiquen la rugosidad, la química superficial [11] o la hidrofiliidad [12,13] del metal en contacto con los fluidos de proceso. Entre estas alternativas, el anodizado se presenta como un proceso de condiciones suaves, escalable, económico y que permite mediante el control

de los parámetros de anodizado la determinación de aspectos como la porosidad y la química superficial sin alterar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable.

Los ensayos para determinar la tasa de ensuciamiento requieren de dispositivos que al mismo tiempo aseguren la posibilidad de determinar de forma fehaciente las condiciones de flujo y de proceso. Se requiere lograr ensayos reproducibles, repetitivos y confiables; así como representar en la mayor cantidad de aspectos posible, las condiciones de procesos industriales de la industria láctea. Tales requerimientos representan un desafío complejo, y es por ello que tanto en el ámbito académico con publicaciones científicas [14,15] como en el desarrollo tecnológico con patentes de diseño [16,17] se presentan diversas opciones de dispositivos para la correcta evaluación de un fenómeno industrialmente relevante y que requiere esfuerzos para la mejora de la performance.

El objetivo general de este trabajo es el diseño, construcción y puesta a punto de un intercambiador de calor de placa a escala laboratorio. Se propone con este dispositivo, simular las condiciones de procesamiento utilizadas en los intercambiadores de calor de placas comerciales utilizados en diferentes etapas de procesos de productos lácteos, en el que se pueda evaluar la influencia de tratamientos superficiales producidos por diferentes procesos químicos y electroquímico en acero inoxidable AISI 304/316 mediante ensayos de evaluación de la tasa de ensuciamiento (fouling). El estudio se complementará con la caracterización superficial de las placas modificadas, antes y luego de ciclos de proceso y de limpieza, así como con estudios electroquímicos para determinar la resistencia a la corrosión.

Materiales y métodos

Para iniciar el proceso de diseño del dispositivo a escala laboratorio, se utilizaron herramientas de búsqueda y relevamiento de información acerca de ensayos de fouling en fuentes de información de calidad. Se utilizaron los portales Scopus, Sciencedirect y ResearchGate para la búsqueda de antecedentes, revisándose numerosos trabajos en revistas internacionales especializadas. El neto corte interdisciplinario que requiere el problema abordado, requirió el análisis de antecedentes en revistas especializadas en Superficies, en Procesos de la Industria de la alimentación, en Recubrimientos y en Corrosión, entre otros. El estudio fue complementado con el análisis de Patentes de diseño.

Para la fase de diseño, se utilizó un software de diseño 3D para diseñar y realizar la planimetría de las piezas del dispositivo. Con el diseño renderizado, se pasó a la elaboración de una lista de partes y piezas requeridas y a la planificación de las etapas del proceso de fabricación, que será llevado a cabo en la siguiente etapa de este trabajo.

Resultados y discusión

Del análisis de los antecedentes disponibles, se identificó como punto de partida un estudio realizado por el Departamento de Ciencias de la Alimentación, en la universidad de Massachusetts, EEUU, en el cual se estudia la influencia de la composición de productos lácteos en el ensuciamiento y la limpieza de superficies de acero inoxidable en un intercambiador de calor piloto [8], junto con otros anteriores [3,18]. Diversos aspectos y detalles de las decisiones de diseño surgieron de la evaluación de diseños alternativos de dispositivos que se describen en trabajos recientes [19] y en patentes de diseño [16,17].

El dispositivo de ensayo diseñado se muestra en la Figura 1, y en la Tabla 1 se detalla el despiece. Posee un área de contacto para la pieza a ensayar de 24 cm² (4 cm de ancho por 6 cm de alto) expuestos al paso controlado del fluido de ensayo. La muestra debe poder intercambiarse fácilmente, para la realización de ensayos consecutivos que permitan analizar distintos tipos de condiciones superficiales modificadas para lograr el efecto de anti-ensuciamiento. La pieza principal del dispositivo de ensayo está compuesta por un bloque de politetrafluoroetileno (PTFE), mecanizado de tal forma que exponga un área de 24 cm² de placa al paso de fluido con temperatura controlada

(1), un juego de juntas de caucho de etileno propileno dieno (EPDM) que garantizan el correcto sellado y circulación de los fluidos en las zonas necesarias (2), una muestra metálica representativa de la condición superficial en estudio, que en nuestro caso será de acero inoxidable AISI 304/316 con los tratamientos superficiales a evaluar (3), un bloque de PTFE mecanizado para fijar al mismo las conexiones de entrada y salida de fluido (4) y conectores hidro-neumáticos comerciales de acero inoxidable AISI 316 (5) que permitan un fácil y preciso montaje de las conexiones. En el intercambiador se incluyen sensores de temperatura de tipo termocupla, en la entrada (6) y salida de fluido (7), como así también se controlará la temperatura en los recipientes de precalentamiento y calentamiento. Se replicará el sistema de procesamiento del fluido similar al utilizado en estudios anteriores [3,8,18], para realizar una comparación de los resultados obtenidos (Figura 2). La bomba a utilizar para la circulación del fluido será una bomba de desplazamiento positivo, que nos proporcione un caudal global de 5 L/h y con una velocidad de pasada aproximada de 2.3×10^{-2} m/s.

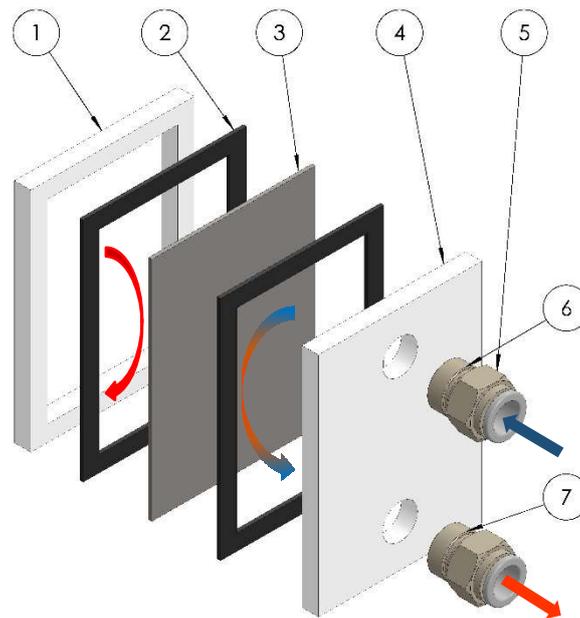


Figura 1. Esquema de ensamblaje y dirección de flujos del intercambiador de calor.

Tabla 1. Lista de componentes del intercambiador de calor

Tabla de Componentes		
N.º	Descripción	Cant.
1	Bloque trasero	1
2	Junta	2
3	Placa de acero inoxidable	1
4	Bloque delantero	1
5	Conector	2
6	Toma de temperatura de entrada	1
7	Toma de temperatura de salida	1

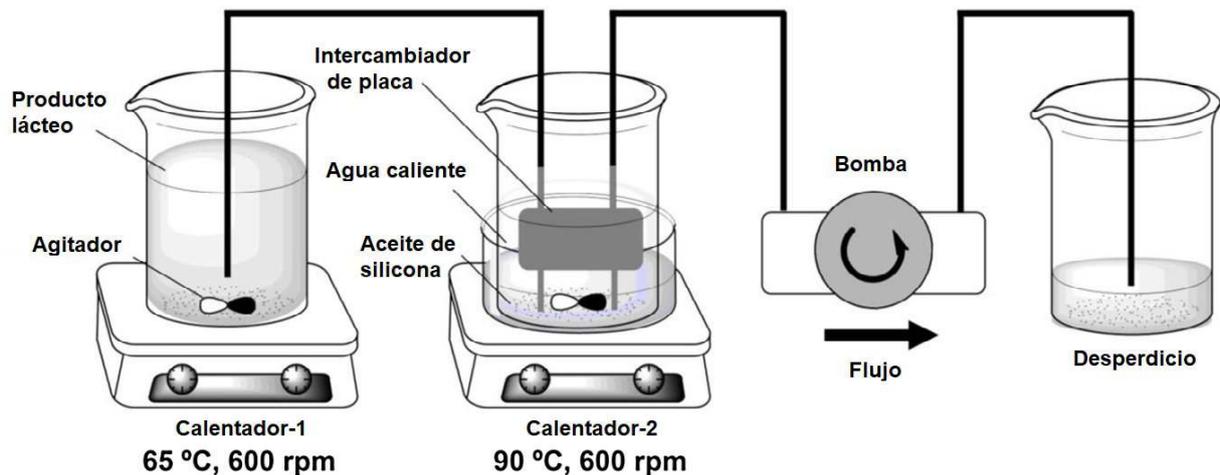


Figura 2. Esquema de las disposiciones y condiciones de ensayos. Modificado de: K. Huang, J.M. Goddard, Influence of fluid milk product composition on fouling and cleaning of Ni-PTFE modified stainless steel heat exchanger surfaces, J. Food Eng. 158 (2015) 22–29.

En base a una detallada revisión de la literatura que reporta resultados de experimentos similares a los propuestos en este trabajo [1,4,14,16], se seleccionaron condiciones de ensayo que permitan comparar los resultados de nuestro estudio con alternativas anti-ensuciamiento obtenidas por otros autores. Se determinó que los ensayos de la primera etapa de este estudio, realizados con el dispositivo diseñado y fabricado en nuestro laboratorio serán: leche cruda precalentada a 65°C, con un salto térmico en el intercambiador a 85°C, con un tiempo de circulación de 2hs por pasada. Luego se desmontará la unidad y una vez seco el cupón con las deposiciones, se registrará su ganancia de peso en una balanza analítica con una precisión de medición de 0,001g. Las cantidades de suciedad acumulada se registrarán en una tabla promediando los resultados obtenidos en 3 muestras procesadas independientemente.

La caracterización superficial de las muestras ensayadas se realizará iniciando por la toma de imágenes con microscopía óptica para caracterizar la morfología y distribución superficial de las deposiciones. Posteriormente se removerán los depósitos con un proceso de limpieza estandarizado. El ciclo incluye circulación de agua, un lavado alcalino, enjuague con agua limpia, lavado ácido, enjuague, desinfectante, enjuague y secado, de acuerdo a lo reportado por Moerman y colaboradores [20] y se tomarán imágenes de microscopía óptica de las superficies nuevamente. En muestras que presenten daño superficial luego de uno o varios ciclos de deposición, se analizará la morfología del mismo con microscopía electrónica de barrido (SEM).

Conclusiones

En 2020 en el marco del ASPO, se avanzó en el diseño al detalle de un dispositivo que consta de una placa de acero inoxidable de 24 cm² de área efectiva, un par de juntas y un par de tapas de PTFE, en las cuales van montadas las conexiones de entrada y salida de fluido, así como también sensores de temperatura. El ensayo permitirá el estudio de manera reproducible y controlada de la morfología y cantidad de ensuciamiento depositado sobre cupones metálicos con diferentes condiciones superficiales con el objetivo de minimizar la tasa de fouling. Este conjunto experimental permitirá analizar y comparar la tasa de ensuciamiento para cada tipo de recubrimiento e incluso planificar ensayos con diferentes fluidos. El estudio será complementado con la utilización de técnicas de caracterización de superficies, fotografías y microscopía óptica, junto con análisis de rugosidad, medición de espesor de capa ensuciante y peso de las muestras.

Referencias

- [1] K. Czaczyk, K. Myszka, Biofilms in the food environment, 2011. doi:10.1007/978-90-481-3585-1_262.
- [2] J. Visser, T.J.M. Jeurnink, Fouling of heat exchangers in the dairy industry, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 14 (1997) 407–424. doi:10.1016/S0894-1777(96)00142-2.
- [3] J.A. Barish, J.M. Goddard, Anti-fouling surface modified stainless steel for food processing, *Food Bioprod. Process.* (2013) 1–10. doi:10.1016/j.fbp.2013.01.003.
- [4] B. Bansal, X.D. Chen, A Critical Review of Milk Fouling in Heat Exchangers, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 5 (2006) 27–33.
- [5] T. Mérian, J.M. Goddard, Advances in nonfouling materials: Perspectives for the food industry, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 2943–2957. doi:10.1021/jf204741p.
- [6] E. Wallhäußer, M.A. Hussein, T. Becker, Detection methods of fouling in heat exchangers in the food industry, *Food Control.* 27 (2012) 1–10. doi:10.1016/j.foodcont.2012.02.033.
- [7] A. Herz, M.R. Malayeri, H. Müller-Steinhagen, Fouling of roughened stainless steel surfaces during convective heat transfer to aqueous solutions, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 3381–3386. doi:10.1016/j.enconman.2007.09.034.
- [8] K. Huang, J.M. Goddard, Influence of fluid milk product composition on fouling and cleaning of Ni-PTFE modified stainless steel heat exchanger surfaces, *J. Food Eng.* 158 (2015) 22–29. doi:10.1016/j.jfoodeng.2015.02.026.
- [9] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, Chapter I.2.10 – Non-Fouling Surfaces, Third Edit, Elsevier, 2009. doi:10.1016/B978-0-08-087780-8.00025-5.
- [10] X. Han, J. Wu, X. Zhang, J. Shi, J. Wei, B. Wu, Y. Feng, The progress on antifouling organic coating: from biocide to biomimetic surface Xu, *J. Mater. Sci. Technol.* 61 (2020) 46–62. doi:10.1016/j.jmst.2020.07.002.
- [11] N.M. Dat, D. Hamanaka, F. Tanaka, T. Uchino, Surface conditioning of stainless steel coupons with skim milk solutions at different pH values and its effect on bacterial adherence, *Food Control.* 21 (2010) 1769–1773. doi:10.1016/j.foodcont.2010.06.012.
- [12] Q. Huang, Y. Yang, R. Hu, C. Lin, L. Sun, E.A. Vogler, Reduced platelet adhesion and improved corrosion resistance of superhydrophobic TiO₂-nanotube-coated 316L stainless steel, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 125 (2015) 134–141. doi:10.1016/j.colsurfb.2014.11.028.
- [13] H. Yang, Y. Gao, G.S. Frankel, W. Qin, T. Li, Z. Huang, Applied Surface Science Robust superhydrophobic surface with reinforced skeletons for corrosion protection, *Appl. Surf. Sci.* 499 (2020) 143916. doi:10.1016/j.apsusc.2019.143916.
- [14] E. Kobina, D. Kobina, X. Lv, B. Liu, X. Xiao, Recent development in the fabrication of self-healing superhydrophobic surfaces, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 531–546. doi:10.1016/j.cej.2019.05.077.
- [15] A.E. Guerrero Navarro, Estudio de la formación y eliminación del fouling, biofouling y biofilms en la industria láctea., Universitat Autònoma de Barcelona, 2017.
- [16] Eaton, P. E., Fouling Test Apparatus, 4383438, 1983.
- [17] C.B. Panchal, Z. Mao, HIGH TEMPERATURE FOULING TEST UNIT, 6062069, 2000.
- [18] R.R. Æ, L.F. Melo, Protein – calcium phosphate interactions in fouling of modified stainless-steel surfaces by simulated milk, 18 (2008) 72–80. doi:10.1016/j.idairyj.2007.06.008.
- [19] C. Shen, C. Cirone, X. Wang, Uncertainty analysis: design of a fouling test device for the liquid-to-refrigerant heat exchangers, *Appl. Therm. Eng.* (2015). doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.03.028.
- [20] F. Moerman, P. Rizoulières, F.A. Majoor, Cleaning in place (CIP) in food processing, in *Hygiene in food processing*, Woodhead Publishing Limited (2014) 305-383.

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ANÓDICAS SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 304

E. Sanchez¹, A. Gomez Sanchez^{1,2*}

1. Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María,
Villa María, Córdoba, Argentina.

2. Centro de Investigaciones y Transferencia de Villa María – CONICET
Villa María, Córdoba, Argentina.

*Tutora Beca CIN 2020

Resumen

El anodizado es un proceso económico, escalable y de química en condiciones suaves, que permite un control de las características de la película superficial con las condiciones de proceso. Sin embargo, conseguir condiciones reproducibles, repetitivas y estables requiere una detallada evaluación de los parámetros de crecimiento anódico. En una aleación multicomponente como el acero inoxidable, estos estudios son complejos y requieren una ventana de condiciones experimentales a evaluar amplia, incluyendo temperatura, potencial aplicado, condiciones de agitación y composición del electrolito.

En este trabajo se presentan avances obtenidos en la evaluación de condiciones de anodizado sobre acero inoxidable AISI 304 en medios orgánicos. Se obtuvieron películas reproducibles y repetitivas utilizando una mezcla de NH_4F en glicerol y variando el contenido de agua. Se determinó que el tiempo de anodizado debe mantenerse menor a 30 minutos, y el potencial de anodizado menor a 50V. Se obtuvieron películas de óxido de Cr y Fe con limitada cristalinidad, sin subestructura en las micro y nano escala. Se observó un cambio de color de las películas para diferentes contenidos de agua.

Introducción

Los aceros de la serie 300 son utilizados en la industria láctea debido a su formabilidad, soldabilidad y buena resistencia a la corrosión¹. Los aleantes cromo y níquel confieren la capacidad de formar en medios agresivos una película superficial de óxido que protege al metal subyacente. La composición y estructura de las películas pasivas cambia al modificarse la temperatura o la agresividad del medio formándose un sistema multicapa de química y estructura no uniforme con propiedades dinámicas, que es la clave para la alta resistencia del acero inoxidable al ataque corrosivo y cuyo estudio sigue siendo un tema de interés². El efecto de la modificación de las películas de óxido sobre aceros inoxidables por diferentes procesos, térmicos³, químicos⁴ y electroquímicos^{5,6}, en la resistencia a la corrosión y a la contaminación superficial se estudian en trabajos recientes. El crecimiento anódico de películas de óxido es un método eficiente, apto para recubrir de modo controlado y uniforme geometrías complejas. Las condiciones de anodizado determinan el espesor de la película y la porosidad⁷.

El ensuciamiento es un proceso muy complejo en el que muchos parámetros geométricos, físicos y operativos están involucrados con una interacción poco conocida. Existe una necesidad continua de métodos para disminuir la acumulación de incrustaciones en equipos de procesamiento térmico de alimentos para mejorar la eficiencia del procesamiento, reducir la carga ambiental de los agentes de limpieza químicos y mantener un suministro de alimentos seguro⁸. Esto ha llevado a la investigación y desarrollo de las denominadas superficies Non-fouling, un área demandante de grandes esfuerzos y recursos de estudios que superar estos desafíos⁹.

En este proyecto, se propone utilizar el anodizado como proceso superficial para superhidrofobicidad mediante la alteración controlada de la topografía superficial con estructuras jerárquicas en las escalas micro y nano¹⁰. Se sabe que este tipo de películas han sido obtenidas por anodizado en diferentes soluciones ácidas de solvente orgánicos en hierro puro¹¹ acero inoxidable duplex¹² y austenítico¹³, aunque no se han reportado ensayos de corrosión o de fouling

en nuestro conocimiento. El trabajo realizado en esta primera etapa corresponde a la evaluación de las condiciones de anodizado y su efecto en las películas anódicas obtenidas.

Materiales y métodos

Se utilizó chapa de acero inoxidable AISI 304, en muestras de 2 x 1 mm² (ETI SRL, Villa María). Las chapas fueron pulidas y se limpiaron en ultrasonido con agua destilada.

Anodizado: el proceso fue realizado en modo potencioestático, utilizando una celda de dos electrodos de acrílico, para evitar interacción química de fluoruros con el vidrio.

Para la primera etapa, se utilizó contraelectrodo de acero inoxidable, soluciones de NH₄F 0,1 (C1) y 0,2 mol.l⁻¹ (C2) con H₂O 0,1 mol.l⁻¹ en glicerol, en un rango de potenciales entre 20 y 80V. También se realizaron pruebas en soluciones anhidras de NH₄F y HF en glicerol, donde no se logró la formación de películas anódicas. Todos los ensayos se realizaron con agitación magnética, a temperatura constante de 30°C. Los tiempos de anodizado evaluados fueron 30 minutos, 1 hora y 2 horas.

Para la segunda etapa, se utilizaron en distintos ensayos contraelectrodo de acero inoxidable o de platino. Las soluciones evaluadas fueron NH₄F 0,1 mol.l⁻¹, con variaciones de cantidad de agua de 0,1 mol.l⁻¹ (S1), 0,2 mol.l⁻¹ (S2), 0,5 mol.l⁻¹ (S3) y 1 mol.l⁻¹ (S4). Se establecieron 3 potenciales de anodizado: 40V, 60V y 80V, aunque se realizó alguna prueba a 20V. En la etapa inicial se determinó que tiempos mayores a 30 minutos producían roturas de las placas anódicas, por lo que se decidió proceder con tiempo de 10 minutos, aunque se realizaron algunas pruebas a tiempos mayores. Se realizaron ensayos con y sin agitación del electrolito. El anodizado comenzó a temperatura ambiente, midiéndose la temperatura del electrolito al final del tiempo de proceso.

Caracterización de las películas anódicas: se utilizaron de forma complementaria las técnicas de Microscopía óptica, Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía confocal láser. La cristalinidad se determinó con espectroscopía Raman, utilizando un laser de argón (514 nm) y lente objetivo de 50x. No se observaron efectos térmicos en las muestras durante las mediciones. Los espectros fueron tomados en diferentes posiciones sobre una misma muestra para determinar el grado de cristalinidad y la distribución de sitios cristalinos.

Resultados y discusión

Obtención de películas anódicas reproducibles en acero inoxidable

Luego de una breve etapa de prospección, donde de acuerdo a antecedentes en la literatura especializada, se evaluaron diferentes electrolitos anhidros, ácidos y alcalinos, se decidió avanzar con el estudio de diferentes condiciones de anodizado en electrolitos con fluoruros. Para ello se evaluaron las condiciones descriptas por Kure y colaboradores¹³, quienes fueron los primeros en presentar la posibilidad de crecimiento de óxidos porosos ordenados en acero AISI 304 en soluciones de etilenglicol con NH₄F y agua, aunque sin dar precisiones sobre el resto de las condiciones de crecimiento anódico. Por ello, se tomó como referencia lo reportado recientemente por Saha y colaboradores¹⁴. En soluciones con NH₄F entre 0,1M y 0,2 mol.l⁻¹, en una mezcla de H₂O 0,1 mol.l⁻¹ en glicerol, para potenciales de anodizado 50 V y 80 V, se obtuvieron películas superficiales reproducibles y homogéneas de acuerdo a la observación con microscopía óptica. Los resultados obtenidos con microscopía confocal mostraron un aumento en la rugosidad (evaluado con el factor Ra) con el tiempo de anodizado. Los valores obtenidos para muestras anodizadas en C1, 50 V (Figura 1) fueron 0,318 μm para la muestra sin anodizar, 0,349 μm para 1h y 0,382 μm para 2h de anodizado. El mismo efecto se observó al comparar las otras soluciones de anodizado y potenciales de anodizado.

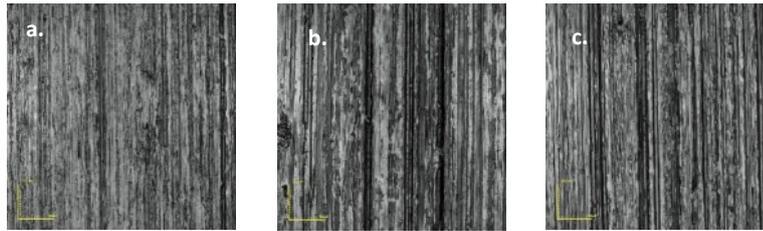


Figura 1. Imágenes de microscopía confocal. a. Superficie sin tratamiento: $R_a=0,318 \mu\text{m}$. b. C1, 50V, 1h: $R_a=0,349 \mu\text{m}$. c. C1, 50V, 2h: $R_a=0,382 \mu\text{m}$.

Con microscopía electrónica se evaluó la estructura de las capas anódicas en escala micrométrica (Figura 2). A 50 V, la película superficial cubre la totalidad de la muestra en C1 y C2, sin subestructura en la micro y nano escala, con presencia de fisuras o ruptura de la película en algunos casos (Figura 2.a.). El grado de daño sobre la superficie parece mayor al aumentar el tiempo de anodizado. A 80 V Se observó para ambas soluciones y todos los tiempos de anodizado observados rotura de la capa de óxido y crecimiento no homogéneo.

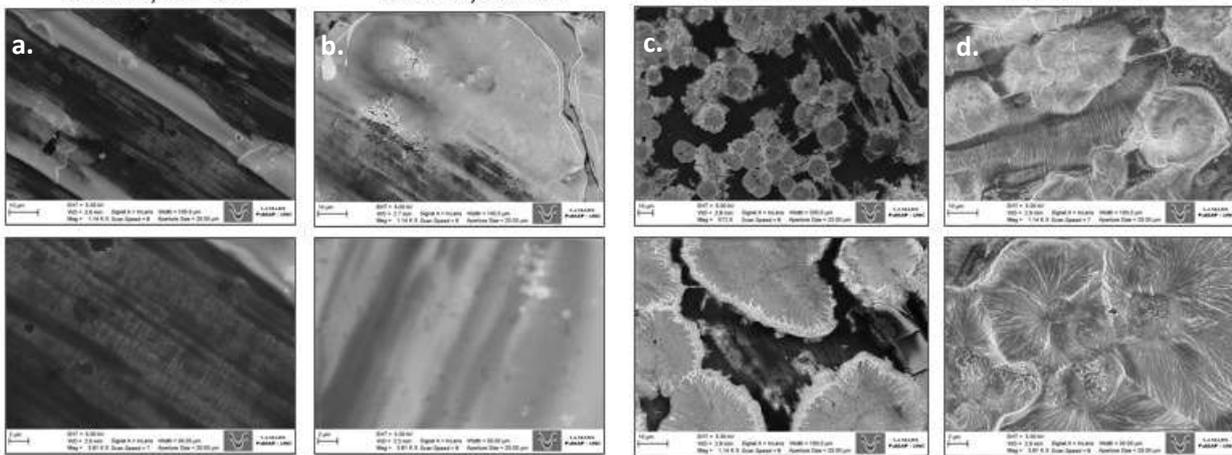
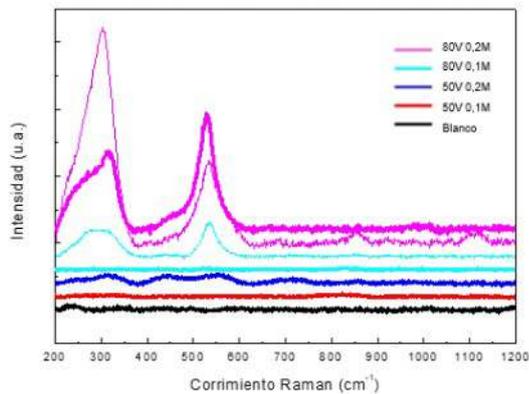


Figura 2. Micrografías SEM de muestras anodizadas. En cada par de imágenes, la superior corresponde a un valor de la escala de $10 \mu\text{m}$, y la inferior a $2 \mu\text{m}$. a. C1, 50 V, 1h. b. C1, 50 V, 2h. c. C1, 80 V, 1h. d. C2, 80 V, 1h.

La espectroscopia Raman permite determinar las fases cristalinas presentes en la superficie de las muestras anodizadas, que por su espesor no serían detectados por otras técnicas como difracción de rayos X, incluso a ángulo rasante. Las películas anódicas presentan limitada cristalinidad, y el grado de cristalinidad es profundamente dependiente de las condiciones de anodizado. Esto fue discutido en profundidad para el caso de películas anódicas más estudiadas, como las que se obtienen sobre titanio y circonio⁷, donde la espectroscopia Raman realizada en diferentes puntos permite evaluar no sólo las fases cristalinas presentes, sino su distribución sobre la muestra^{15,16}. En el caso de películas anódicas sobre acero inoxidable, siendo el sistema menos conocido, más complejo por tratarse de una aleación multicomponente, se requiere un profundo estudio multitécnica para una exhaustiva evaluación de las condiciones que lleven a la cristalización. Sin embargo, los resultados obtenidos permiten una incipiente determinación de tendencias.

Algunos de los resultados para las condiciones de crecimiento evaluadas se muestran en la Figura 3. Se puede observar cómo en algunas condiciones, las diferentes determinaciones muestran presencia de picos correspondientes a óxidos cristalinos, mientras que en otras condiciones de anodizado se observan sitios con fases cristalinas y sitios donde la película es amorfa. Por último, existen condiciones de crecimiento para las cuales no se detectaron zonas con orden cristalino.



- **50V, 0,1M:** Baja cristalinidad. Se identifica la presencia de FeO(OH).
- **80V, 0,1M:** Existen dos zonas bien diferenciadas, una amorfa con algo de Cr₂O₃ y otra con alta cristalinidad de una mezcla dominada por Cr₂O₃ pero también óxidos de hierro
- **50V, 0,2M:** Picos anchos y poco definidos (típicos de películas delgadas semicristalinas). Se identifican Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cr₂O₃
- **80V, 0,2M:** Creciente cantidad de óxidos cristalinos, indicado por la alta intensidad de los picos característicos de Cr₂O₃ y óxidos de Fe.

Figura 3. Espectros Raman en distintas condiciones de anodizado.

En esta primera etapa del proyecto, se determinó que en las condiciones de anodizado utilizadas, se logran películas de óxido superficial homogéneo en la macro escala, aunque con roturas e inhomogeneidades al observarlo a mayores aumentos con microscopía electrónica. La presencia de estos óxidos superficiales aumenta la rugosidad de la superficie, pero no se observan sub estructuras ordenadas en la microescala. Las películas están formadas por una mezcla de óxidos de Cr y Fe, con presencia de cristalinidad que aumenta al aumentar el tiempo de anodizado, el potencial o la concentración del electrolito.

Evaluación de condiciones de anodizado para obtener estructuras jerárquicas

En la segunda etapa del trabajo, se busca la obtención de estructuras para las películas anódicas más complejas y específicas a partir de los resultados obtenidos y al estudio de nueva bibliografía. Mientras que el grupo de Wang y colaboradores está estudiando la influencia del potencial y el tiempo de anodizado en la morfología de capas de óxido poroso en acero inoxidable AISI 304 anodizado en soluciones de NH₄F y agua en etilenglicol ¹⁷, en el trabajo de Klimas¹⁸ se pudo observar que la concentración de agua en la solución era un factor influyente en la formación de películas ordenadas; por lo tanto fue la condición que se modificó en la segunda etapa del trabajo. El efecto del contenido de agua fue el parámetro principal en evaluación, buscando condiciones que promuevan la formación de porosidad ordenada y nanotubos.

El resumen de las observaciones de esta etapa se muestra en la Tabla 2. La evaluación de estas muestras pudo realizarse solamente con microscopía óptica dado que, por Aislamiento Social, Preventivo y Obligatorio dictado por el Poder Ejecutivo Nacional (DECNU-2020-297-APN-PTE), fueron suspendidas durante 2020 las actividades en los centros de investigación donde se analizan las muestras con equipamiento avanzado (LAMARX, Córdoba; INTEMA, Mar del Plata).

Con la ventana de variables en las que fue realizado esta segunda etapa de evaluación de las condiciones de anodizado, se pudo determinar que:

Para concentraciones de H₂O de 0,1 mol.l⁻¹ y 0,2 mol.l⁻¹, se obtuvieron películas de color amarillo intenso sobre el acero inoxidable, las diferencias sobre la homogeneidad o no de ésta, podría estar determinada por la condición de agitación. Para concentraciones mayores en de contenido de H₂O (0,5 mol.l⁻¹ y 1mol.l⁻¹), la solución se torna verdosa, lo que podría suponer desprendimiento de óxidos de cromo que tienen este color característico, con un daño esperable en la superficie del metal, que podría llevar a procesos de corrosión en servicio. Esto debería ser evaluado con microscopía óptica y ensayos electroquímicos. Para potenciales de anodizado superior a 40V, se genera un considerable aumento de temperatura.

Tabla 1. Condiciones de anodizado y características de la película superficial obtenida.

ID	H2O	POTENCIAL (V)	TIEMPO (min)	AGITACIÓN	OBSERVACIONES	Contra
A1	S1	20	10	SI	sin coloración - poco observable el cambio pero si la interfase	Pt
B1	S1	40	10	SI	coloración homogénea amarilla	Pt
B2	S1	40	10	NO	coloración amarilla intensa - se deja secar sin limpieza	Pt
B3	S1	40	10	NO	coloración amarilla intensa - color en solución - limpieza con agua 5min	Pt
B4	S1	40	10	NO	coloración amarilla intensa - limpieza con agua 5min	Pt
B5	S1	40	10	NO	coloración amarilla intensa - limpieza con agua 10min	Pt
B6	S1	40	10	NO	coloración amarilla intensa - limpieza con agua 10min	Pt
B7	S1	40	10	SI	Coloración amarilla intensa - no uniforme	Pt
B8	S1	40	10	SI	Coloración amarilla intensa - no uniforme	Pt
B9	S1	40	10	NO	Coloración amarilla intensa - película uniforme	Pt
B10	S1	40	10	NO	Coloración amarilla intensa - película uniforme	Pt
B11	S1	40	10	SI	Coloración amarilla intensa uniforme - con limpieza se observa una película heterogénea	Pt
B12	S1	40	10	SI	Coloración amarilla intensa uniforme - con limpieza se observa una película heterogénea	Pt
B13	S1	40	10	SI	Coloración amarilla intensa uniforme - con limpieza se observa una película heterogénea	Pt
B14	S1	40	30	SI	película completamente amarilla - se deja secar al aire, se oxida a verde intenso	Pt
C1	S1	60	10	SI	coloración amarilla, no uniforme	Pt
C2	S1	60	10	NO	coloración amarilla uniforme	Pt
C3	S1	60	30	SI	coloración intensa - se colorea la solución	Pt
C4	S1	60	10	NO	coloración amarilla - depósitos sobre el Pt	Pt
D1	S1	80	<30	SI	se rompe la película antes de llegar a los 30T - se recubre el Platino	Pt
D2	S1	80	10	SI	se trabaja a baja temperatura, que aumenta durante la operación - amarillo intenso, homogénea	Pt
D3	S1	80	25	SI	crecimiento sobre la superficie pero se rompe - temp llega a 25°C	Pt
E1	S2	40	10	NO	coloración amarilla opaca	Inox
E2	S2	40	10	SI	coloración amarilla opaca	Inox
F1	S2	60	10	SI	coloración verdosa - color en solución - se rompe la película	Inox
G1	S3	40	10	SI	sin coloración pero se observa opacidad - solución verdosa	Inox
G2	S3	40	<10	SI	solución se torna verde intensa - la temperatura es de 46°C	Inox
H1	S3	60	<10	SI	no llega a 2T	Inox
I1	S4	40	10	SI	sin coloración pero se observa opacidad - solución verdosa	Pt
I2	S4	40	10	SI	sin coloración pero se observa opacidad - solución verdosa	Pt

Se requiere de un estudio superficial con técnicas adicionales para determinar cuáles condiciones de anodizado presentan resultados promisorios para la obtención de las estructuras que son el objetivo de este trabajo.

Conclusiones

Se obtuvieron películas anódicas de forma reproducible y repetitiva, utilizando mezclas de NH_4F con $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de agua en glicerol a 50 V por 30 minutos. El aumento del tiempo de anodizado y el potencial parece promover la aparición de inhomogeneidades y rotura en las películas. Las películas anódicas obtenidas que pudieron ser caracterizadas en profundidad, están formadas por mezclas de óxidos de cromo y hierro, con diferente proporción y grado de cristalinidad de acuerdo con las condiciones de anodizado. Se verifica, además, un aumento de la rugosidad.

El estudio del efecto del contenido de agua muestra, de acuerdo con lo que fue posible analizar, un cambio del color de las películas. Se debería continuar el trabajo de caracterización de las estructuras, buscando condiciones que promuevan la formación de porosidad ordenada y nanotubos.

Referencias

- Dewangan, A. K., Patel, A. D. & Bhadania, A. G. Stainless Steel for Dairy and Food Industry: A Review. *J. Mater. Sci. Eng.* **4**, 10–13 (2015).
- Olsson, C.-O. & Landolt, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. *Electrochim. Acta* **48**, 1093–1104 (2003).
- Gervasi, C. A., Méndez, C. M., Bolzán, A. E., Bilmes, P. D. & Llorente, C. L. Chemical composition and electronic structure of anodic passive films on low-C 13CrNiMo stainless steel. *J. Solid State Electrochem.* **20**, 1065–1074 (2016).
- Yadav, A. A., Lokhande, A. C., Kim, J. H. & Lokhande, C. D. Supercapacitive properties of nanoporous oxide layer formed on 304 type stainless steel. *J. Colloid Interface Sci.* **473**, 22–27 (2016).
- Zhang, Y. *et al.* Simulation of anodizing current-time curves and morphology

- evolution of TiO₂ nanotubes anodized in electrolytes with different NH₄F concentrations. *Electrochim. Acta* **176**, 1083–1091 (2015).
6. Gabreab, E. M. *et al.* An electrochemical treatment to improve corrosion and contact resistance of stainless steel bipolar plates used in polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* **245**, 1014–1026 (2014).
 7. Ceré, S., Gomez Sanchez, A. & Ballarre, J. Anodisation and Sol–Gel Coatings as Surface Modification to Promote Osseointegration in Metallic Prosthesis. in *Biomedical and pharmaceutical applications of electrochemistry* 197–265 (2016).
 8. Huang, K. & Goddard, J. M. Influence of fluid milk product composition on fouling and cleaning of Ni-PTFE modified stainless steel heat exchanger surfaces. *J. Food Eng.* **158**, 22–29 (2015).
 9. Ratner, B. D. & Hoffman, A. S. *Chapter 1.2.10 – Non-Fouling Surfaces. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* (Elsevier, 2009). doi:10.1016/B978-0-08-087780-8.00025-5
 10. Lin, C. W., Chung, C. J., Chou, C. M. & He, J. L. Morphological effect governed by sandblasting and anodic surface reforming on the super-hydrophobicity of AISI 304 stainless steel. *Thin Solid Films* **620**, 88–93 (2016).
 11. Pawlik, A. *et al.* Effects of anodizing conditions and annealing temperature on the morphology and crystalline structure of anodic oxide layers grown on iron. *Appl. Surf. Sci.* (2017). doi:10.1016/j.apsusc.2017.07.156
 12. Lu, W., Zou, D., Han, Y., Liu, R. & Tian, C. Self-organised nanoporous anodic films on superaustenitic stainless steel. *Mater. Res. Innov.* **18**, S4-747-S4-750 (2014).
 13. Kure, K. *et al.* Formation of self-organized nanoporous anodic films on Type 304 stainless steel. *Electrochem. commun.* **21**, 1–4 (2012).
 14. Saha, S. K., Park, Y. J., Kim, J. W. & Cho, S. O. Self-organized honeycomb-like nanoporous oxide layer for corrosion protection of type 304 stainless steel in an artificial seawater medium. *J. Mol. Liq.* **296**, 111823 (2019).
 15. Gomez Sanchez, A., Schreiner, W., Duffó, G. & Ceré, S. Surface modification of titanium by anodic oxidation in phosphoric acid at low potentials. Part 1. Structure, electronic properties and thickness of the anodic films. *Surf. Interface Anal.* **45**, (2013).
 16. Gomez Sanchez, A., Schreiner, W., Duffó, G. & Ceré, S. Surface characterization of anodized zirconium for biomedical applications. *Appl. Surf. Sci.* **257**, (2011).
 17. Wang, Y., Li, G., Wang, K. & Chen, X. Fabrication and Formation Mechanisms of Ultra-thick Porous Anodic Oxides Film with Controllable Morphology on Type-304 Stainless Steel. *Appl. Surf. Sci.* 144497 (2019). doi:10.1016/j.apsusc.2019.144497
 18. Klimas, V., Pakštas, V., Vrublevsky, I., Chernyakova, K. & Jagminas, A. Fabrication and characterization of anodic films onto the type-304 stainless steel in glycerol electrolyte. *J. Phys. Chem. C* **117**, 20730–20737 (2013).

EFFECTO DE LA REGULACIÓN DE CARGA EN LA ADSORCIÓN DE MACROPÉPTIDO DE LA CASEÍNA SOBRE UN SUBSTRATO CARGADO, UN ESTUDIO COMPUTACIONAL.

Micaela M. Achetoni^a; Pablo M. Blanco^b; Maria F. Baieli^c y Claudio F. Narambuena^a

^a Grupo Bionanotecnología y Sistemas Complejos. (CONICET) & Universidad Tecnología Nacional, Facultad Regional San Rafael, Av. General Urquiza 314 C.P.:5600, San Rafael, Mendoza, Argentina.

^b Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Hlavova 8, 128 00 Prague 2, Czech Republic.

^c Universidad de Buenos Aires & Instituto de Nanobiotecnología (CONICET-UBA), Facultad de Farmacia y Bioquímica, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

El suero lácteo es el subproducto obtenido en la fabricación de quesos tradicionales. Actualmente se estima que en la Argentina se procesan anualmente, en la industria quesera, 420.000 toneladas de leche de las cuales se obtienen aproximadamente 380.000 toneladas de suero lácteo. El glicomacropéptido de caseína (CMP) es una fracción de ácido hidrófilo de 64 residuos de aminoácidos¹ que carece de aminoácidos aromático², esta característica le confiere un interesante potencial como componente de suplementos nutricionales. La purificación del CMP desde suero se puede realizar mediante técnicas de cromatografía, donde el CMP se adsorbe preferencialmente sobre soportes de quitosano. En este trabajo, se estudió varios aspectos fisicoquímicos de la adsorción de CMP sobre un sustrato cargado. En particular se analizó la influencia del pH y la regulación de carga en proceso de adsorción. En la metodología utilizada la estructura del CMP es representada mediante un modelo de grano grueso y se mide su adsorción sobre la superficie cargada mediante la simulación con el método de Monte Carlo. El punto isoeléctrico obtenido en la simulación (pI=3.6) coincide con el valor experimental. Además, la adsorción del CMP sobre una superficie negativa procedió a valores de pH menores al pI del CMP. Sin embargo, cuando el CMP fue expuesto a una superficie positiva, la adsorción sucedió a pH mayores al pI, lo cual se puede explicar mediante un mecanismo de regulación de carga.

Introducción

El glicomacropéptido de caseína (CMP) es una fracción de ácido hidrófilo de 64 residuos de aminoácidos, que permanece en el suero lácteo³. Este es producido durante la coagulación de la leche con quimosina en la fabricación de queso. La quimosina hidroliza la k-caseína, generando dos fragmentos: CMP y para-k-caseína¹ Este subproducto representa alrededor del 85 – 95% del volumen de la leche y retiene el 55% de los nutrientes de la misma. Las proteínas del suero lácteo (PSL) constituyen el 0,7% P/V de los nutrientes del suero lácteo y representan el 20% de las proteínas totales de la leche³, constituyendo el CMP el 20-25% de las mismas. El CMP carece de aminoácidos aromático², característica que lo hace utilizable como complemento nutricional para personas con fenilcetonuria. Para separar el CMP del resto de los componentes del suero, esto se logra mediante la utilización cromatografía con soporte de quitosano, el cual adsorbe al glicomacropéptido, la selección de este soporte se basa en estudios experimentales en los cuales se han obtenido resultados alentadores⁴. El grado de adsorción se ve alterado por factores como el pH. Es por ello, que en este trabajo se estudia el nivel de adsorción utilizando un modelo de grano grueso⁵ para su representación en un amplio rango de pH y a diferentes valores de concentración de sal. El objetivo principal del trabajo es estudiar el proceso fisicoquímico de adsorción de CMP sobre sustrato cargado. Entender profundamente el proceso será beneficioso para diseñar nuevas estrategias para purificar el CMP de forma económica y eficiente.

Metodología

El sistema incluye una superficie plana cargada(adsorbente), una cadena CMP (adsorbato) e iones de sal monovalentes.

El CMP se modela utilizando un modelo “*bead-and-spring*”, donde cada aminoácido y los grupos amino/carboxílico terminales son reemplazados por una esfera dura. El modelo puede observarse

en la Fig. 1, junto a la secuencia completa del CMP, donde se han resaltado los aminoácidos ácidos (rojo), básicos (azules), glicosilables (verdes) y fosforilables (naranja). El enlace entre dos aminoácidos se representa mediante un potencial armónico

$$U_B = k_s (l_{ij} - l_0)^2 \quad (1)$$

donde k_s es la constante armónica y l_{ij} es la distancia central entre los grupos i y j . La carga en CMP se debe a la presencia de grupos ácidos/básicos débiles, que se protonan/deprotonan dinámicamente. La energía de protonación asociada a este proceso viene dada por

$$U_p = k_B T \ln 10 (pH - pK_{a,i}) \quad (2)$$

donde $pH = -\log_{10} a_H$ es la actividad química de protones, $pK_{a,i} = -\log_{10} K_{a,i}$ es la constante de equilibrio ácido del grupo i ; y $k_B T$ es la energía térmica. Al cambiar el estado de protonación de un grupo, su carga se cambia para que coincida con la del estado protonado/deprotonado correspondiente.

Debido a la diferencia en el tamaño característico entre el sustrato (~ 1 nm) y el CMP (~ 10 nm), se modela el sustrato como un plano cargado. El potencial electrostático entre la superficie y una especie química i , con carga z_i y radio r_i , es dado por⁶

$$U_s(d_{z,i}) = \begin{cases} \frac{\sigma_s z_i e d_{z,i}}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} & \text{if } r_i > d_{z,i} \\ \infty & \text{if } r_i < d_{z,i} \end{cases} \quad (3)$$

donde $d_{z,i}$ es la distancia entre la superficie y i , ϵ_0 es la permitividad del vacío, $\epsilon_r = 78$ es la constante dieléctrica para el agua a temperatura ambiente y e es la carga elemental. La interacción electrostática entre dos partículas cargadas i y j , cuyos centros están separados una distancia d_{ij} , se calcula con un potencial de Coulomb con volumen excluido,

$$U_{el}(r_{ij}) = \begin{cases} l_B \frac{z_i z_j}{d_{ij}} & \text{if } d_{ij} > r_i + r_j \\ \infty & \text{if } d_{ij} \leq r_i + r_j \end{cases} \quad (4)$$

dónde l_B es la longitud de Bjerrum.

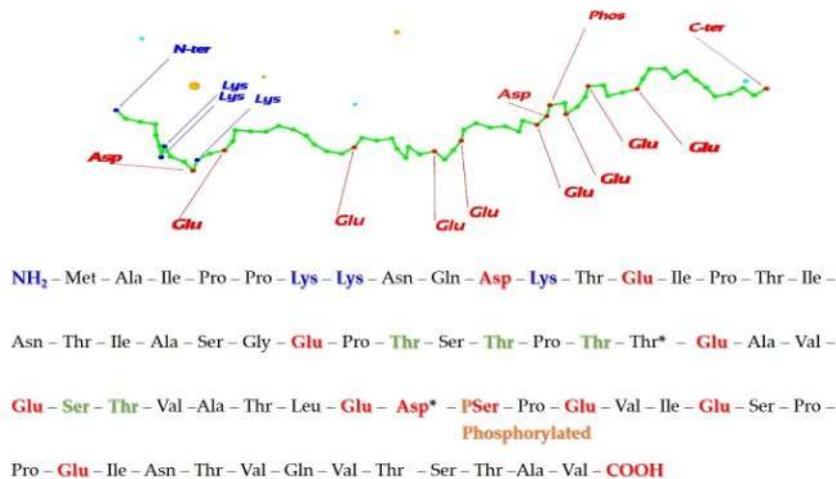


Figura 1. Esquema mostrando el modelo utilizado para el CMP y su secuencia completa.

El sistema es estudiado mediante simulación Monte Carlo, siguiendo el algoritmo de Metrópolis. En cada paso de Montecarlo, se intentan los siguientes movimientos configuracionales: i) Movimiento traslacional de iones pequeños y del CMP. ii) Movimientos de rotación interna tipo pivote de la cadena del CMP para equilibrar su estructura. iii) Protonación/deprotonación de los grupos ácidos/básicos de la cadena de péptidos, que son aceptados/rechazados mediante el criterio dado por el colectivo estadístico Semi-Grand canónico, que mantiene constante el

potencial químico del protón (pH). iv) Creación/eliminación de un par neutro de iones pequeños, que son aceptados/rechazados mediante el criterio dado por el colectivo estadístico Grand canónico, que mantiene constante el potencial químico de la sal.

Las magnitudes de medida son la carga total y la cantidad adsorbida promedio del CMP. La carga total promedio del CMP se calcula como

$$Z_{pep} = \sum_{i=0}^G z_i \quad (5)$$

donde z_i es la carga promedio del grupo i y G es el número total de grupos ácidos /básicos. En ausencia de interacciones electrostáticas (condiciones ideales), Z_{pep} se puede calcular analíticamente como

$$Z_{pep}^{ID} = \sum_{j=0}^G \xi_j N_{G,j} \alpha_j^{ID} \quad (6)$$

donde $N_{G,j}$ está el número de grupos ácidos/básicos de tipo j . ξ_j puede ser +1 o -1 para un grupo básico o ácido, respectivamente. α_j^{ID} es el grado ideal de ionización del grupo de tipo j , que se puede calcular a partir de la ecuación Henderson-Hasselbach como

$$\alpha_j^{ID} = \frac{1}{1 + 10^{\xi_j(pH - pK_{a,j})}} \quad (7)$$

La cantidad adsorbida promedio del CMP se cuantifica contando el número total de grupos de proteína adsorbidos en el volumen comprimido entre la superficie cargada ($z=0$) y un plano paralelo situado a distancia $z=2.5 \text{ nm}$:

$$\Gamma_{Ads} = \int_{z=0}^{z=2.5 \text{ nm}} c(z) dz \approx \sum_{i=1}^{25} c(z_i) \Delta z. \quad (8)$$

donde $c(z)$ es la densidad promedio de grupos de proteína a una distancia z de la superficie cargada. La distancia tomada como límite superior en la integral se elige teniendo en cuenta los perfiles de concentración.

Resultados y Discusiones

En este trabajo estudiamos la absorción del glicomacropéptido de caseína (aCMP) en moléculas de quitosano a diferentes valores de pH y a tres concentraciones de sal: 1 mM , 10 mM y 100 mM .

Glicomacropéptido de Caseína (CMP) Aislado

Primero analizamos el efecto de la sal en el comportamiento de protonación del aCMP aislado. Se realizaron simulaciones del CMP en todo el rango de pH estudiado, teniendo en cuenta la cantidad de residuos titulables presentes en la misma.

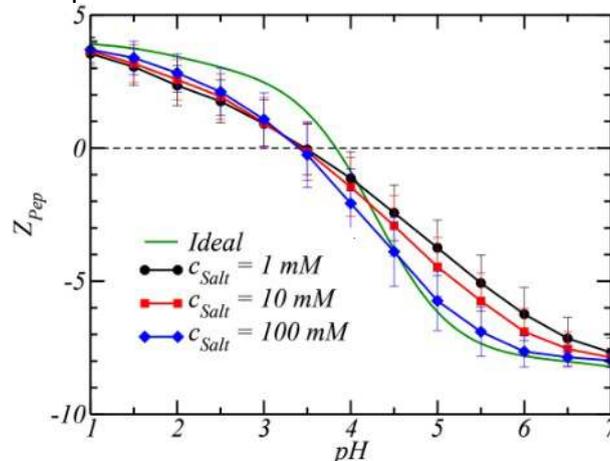


Figura 2. Carga neta de CMP aislado como una función del pH para distintas concentraciones de sal.

En la Figura 2 se muestra la carga neta del CMP aislado (sin la presencia de sustratos cargados eléctricamente) obtenida por simulaciones de Monte Carlo en presencia de tres concentraciones de sal c_{Salt} : 1 mM , 10 mM y 100 mM como círculos negros, cuadrados rojos y diamantes azules respectivamente. La carga neta ideal se muestra como una línea de continuidad verde. El perfil con la menor concentración de sal, $c_{Salt}=1\text{ mM}$ muestra un máximo a valores bajos de pH. El máximo de este perfil no llega al máximo del perfil ideal que es ($Z_{Pep} \approx 4$). Este máximo ideal se obtiene cuando los cuatro grupos básicos (tres residuos de lisina y el grupo terminal amino) están protonados y todos los grupos ácidos están en su forma neutra, es decir, también están protonados. A medida que el pH aumenta la carga neta del CMP disminuye a $c_{Salt}=1\text{ mM}$. La carga neta se convierte en cero a valor de pH cerca de 3.5, que es el punto isoeléctrico (pI) del CMP en estas condiciones. Cuando el pH aumenta, el CMP asume una carga neta negativa y alcanza a $Z_{Pep} \approx -8$ a $pH=7$. Cuando la concentración de sal aumenta, los perfiles obtenidos por la simulación se parecen más a los valores del perfil ideal. Es decir, hay mayor carga eléctrica en el CMP. En particular a $c_{Salt}=100\text{ mM}$ la carga neta de CMP es muy similar a los valores ideales. Este hecho sugiere que el apantallamiento de las cargas del CMP debido a los iones pequeños es importante.

Adsorción del glicomacropéptido sobre sustratos cargados.

En segunda instancia se realizó simulaciones de la adsorción de glicomacropéptido de caseína a sustratos cargados eléctricamente a diferentes valores de concentración de sal.

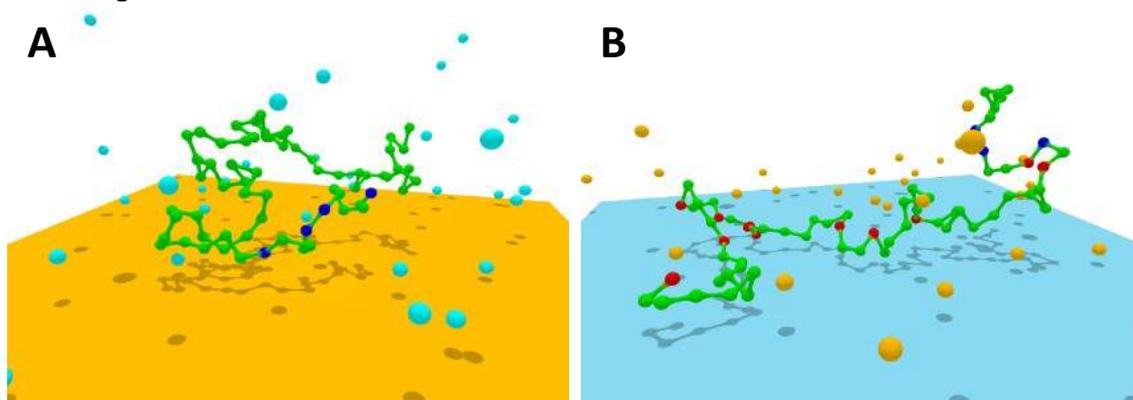


Figura 3. Configuraciones típicas para el CMP en A) Superficie cargada negativamente a $pH=1$; B) Superficie cargada positivamente a $pH=7$.

En la figura 3 podemos observar configuraciones típicas del CMP en presencia de sustratos cargados obtenidas por la simulación de Monte Carlo. Los grupos cargados positiva y negativamente son representados con esferas azules y rojas respectivamente. Mientras que los grupos neutros son representados por esferas verdes. Los cationes y aniones pequeños son representados por esferas celestes y naranjas respectivamente. Cuando el sustrato está cargado negativamente y el pH es bajo (Fig. 3A) podemos observar que el CMP se encuentra adsorbido sobre la superficie. El CMP cuenta con cuatro cargas positivas las cuales son sus bases protonadas y no posee grupos cargados negativamente. A su vez, el CMP está acompañado por una atmosfera de cationes pequeños. En contraste, en presencia de una superficie cargada positivamente y un $pH=7$ (Fig. 3B) el CMP adquiere alrededor de 15 cargas negativas y mantiene varias positivas. Dado que el CMP está muy cargado negativamente la configuración de adsorción está mucho más cercana a la superficie.

Por otro lado, la figura 4 muestra la adsorción del CMP como una función del pH. Cuando el sustrato se encuentra cargado negativamente, $\sigma_s = -0,5\text{ e/nm}^2$, (Fig. 4A) podemos observar que la adsorción es significativa a valores de pH menores al punto isoeléctrico del CMP ($pI=3.5$).

Obteniéndose más adsorción con la menor concentración de sal utilizada $c_{salt}=1\text{ mM}$ (círculos llenos negros). Esto es razonable si pensamos que la carga eléctrica del GMP es positiva a valores de pH menores que su I_p . Esta carga eléctrica positiva genera una atracción electrostática con el sustrato cargado negativamente que es la principal responsable de la adsorción.

A medida que la concentración de sal aumenta, la cantidad de CMP adsorbido disminuye. Dado que el aumento en la fuerza iónica origina un apantallamiento de las interacciones electrostáticas entre el sustrato y las cargas positivas del CMP. Esto se evidencia cuando la sal tiene una concentración $c_{salt}=100\text{ mM}$ (diamantes llenos azules).

En la Fig. 4B se puede apreciar los perfiles de adsorción para una molécula de CMC sobre un sustrato cargado positivamente ($\sigma_s=0,5\text{ e/nm}^2$) en función del pH. Lo primero que podemos notar es que el efecto de la sal es mucho más acentuado en este caso. Cuando la menor concentración de sal se pone en juego la adsorción comienza a valores de pH muy por debajo del pI del CMC (alrededor de un punto menos de pH). Lo cual es contraintuitivo, dado que a estos valores de pH el GMP tiene una carga negativa en solución, Fig. 2. A medida que la concentración de sal aumenta, el principal efecto es el corrimiento de la curva de adsorción hacia valores de pH más altos. Para poder explicar estos resultados haremos foco en la carga neta del GMP.

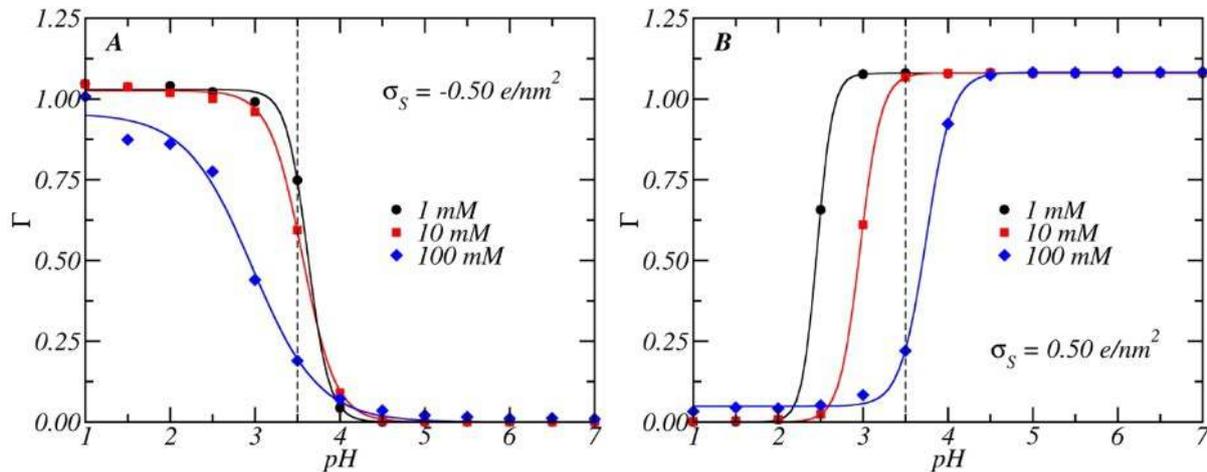


Figura 4. Adsorción del CMP como una función del pH para diferentes concentraciones de sal. (A) Sustrato cargado negativamente $\sigma_s=-0,5\text{ e/nm}^2$. (B) Sustrato cargado positivamente $\sigma_s=0,5\text{ e/nm}^2$

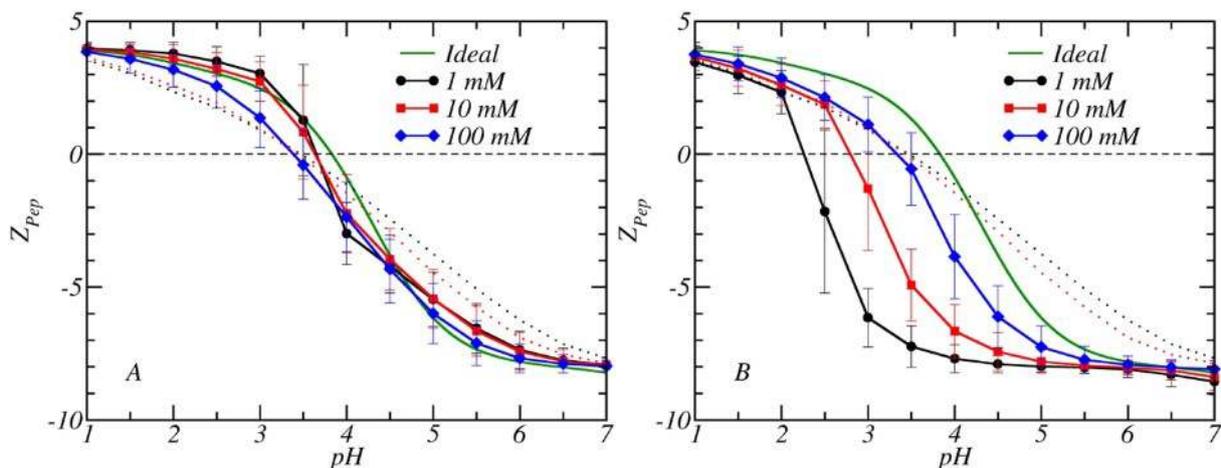


Figura 5. Carga neta vs pH para diferentes concentraciones de sal. (A) Sustrato cargado negativamente $\sigma_s=-0,5\text{ e/nm}^2$. (B) Sustrato cargado positivamente $\sigma_s=0,5\text{ e/nm}^2$.

La Figura 5 muestra la carga neta del GMP como función del pH en presencia de sustratos cargados eléctricamente para diferentes concentraciones de sal: 1 mM (círculos llenos negros), 10 mM (cuadrados llenos rojos) y 100 mM (diamantes llenos azules). Con fines comparativos se muestra la carga de la proteína aislada en línea de puntos y en línea verde se muestra el ideal. En la figura 5A muestra la carga neta del GMP en presencia de un sustrato cargado negativamente ($\sigma_s = -0,5\text{ e/nm}^2$). A pH ácido la carga neta del GMP es un poco mayor que la carga neta del GMP aislado (línea punteada negra). Pero el punto isoeléctrico del GMP en presencia del sustrato no varía apreciablemente con respecto al GMP aislado.

En la figura 5B se puede observar el efecto del sustrato cargado positivamente ($\sigma_s = 0,5\text{ e/nm}^2$) sobre la carga neta del GMP. A una fuerza iónica baja, $c_{\text{Salt}} = 1\text{ mM}$, la carga neta muestra un cambio significativo, donde se hace mucho más negativa en presencia del sustrato cargado positivamente. Podemos observar que el punto isoeléctrico del GMP adsorbido ($pI_{\text{Ads}} \approx 2.3$) se mueve a valores de pH mucho más bajo que el GMP en solución. Lo cual, explica la adsorción del GMP a valores más bajos que su pI en solución. A medida que la concentración de sal aumenta, este efecto de regulación de carga pierde fuerza. Cuando la sal tiene una concentración de $c_{\text{Salt}} = 100\text{ mM}$ el punto isoeléctrico del GMP adsorbido y en solución son muy parecidos, y solo se ve una disminución en la carga neta a pH mayores al pI .

Conclusiones

La interacción entre el glicomacropéptido de caseína (aCMP) y un sustrato cargado fue estudiada utilizando el método de Monte Carlo. Se realizaron estudios a diferentes concentraciones de sal (1 mM , 10 mM , y 100 mM) en un amplio rango de pH . Se analizó en primera instancia la carga del glicomacropéptido aislado, donde pudimos observar que el punto isoeléctrico obtenido es similar al observado experimentalmente. Para sustratos cargados negativamente el GMP fue adsorbido solo en condiciones de pH por encima del pI . A su vez la cantidad de GMP adsorbido se incrementa al disminuir la concentración de sal. El efecto en la adsorción es mucho más interesante cuando se utiliza un sustrato cargado positivamente. Donde la adsorción toma lugar a valores de pH mucho más bajo que el pI cuando la concentración de sal es baja. Donde el efecto de regulación de carga es muy evidente. Este efecto se pierde a medida que aumentamos la concentración de sal en el sistema.

Referencias

1. Brody EP. Biological activities of bovine glycomacropeptide. *Br J Nutr.* 2000;84:39–46.
2. Nakano T *et al.* *Biotechnol. Lett.* 2000;22:1081–1086.
3. Spelzini, D., Torres, P., Franchetti, M. C., Tobares, T., Sanchez Varretti, F., Narambuena, C. F. & Boeris, V. Tratamiento del suero lácteo con polisacáridos ionizables: recuperación y concentración de proteínas. in *Recuperacion Sostenible de Residuos: Manual de procedimientos para el desarrollo de procesos innovadores* (ed. Freire Costa, F.) 45–71 (2018).
4. Baieli, María Fernanda; *et al.* *Wiley; Biotechnology Progress*; 33; 1; 2-2017; 171-180
5. Narambuena, C. F. *et al.* *Polymer*, 2021, 212, 123170.
6. Narambuena C. F. *et al.* *Macromolecules* 2007;40:7336-42.

ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DE INSERCIÓN DEL PROGRAMA PROSUMIDORES Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA A GRAN ESCALA EN RED DE DISTRIBUCIÓN DE 13,2 kV DE LA CIUDAD DE SANTO TOMÉ.

Carlos I. Sanseverinatti, Maximiliano Muller, Ulises Manassero, Diego López, Pablo Marelli
UTN – Facultad Regional Santa Fe – Grupo de investigación en Ingeniería Eléctrica y Sistemas Energéticos (CIESE), Lavaise 610, Santa Fe, Argentina. Tel: +54-342-4601579

Resumen: La matriz energética Argentina presenta una configuración tradicional centralizada que basa su generación en combustibles fósiles. Tanto la calidad de suministro como el medioambiente se ven comprometidos por este tipo de disposición. Una buena alternativa a analizar es el plan Prosumidores, propuesto por la Provincia de Santa Fe, el cual consta de incentivos para poder adquirir equipos fotovoltaicos para instalaciones de baja potencia de clientes de la Empresa Provincial de la Energía (EPE). El presente trabajo tiene por objetivo analizar la viabilidad técnica de inserción en una red de distribución de media tensión de los módulos de potencia fotovoltaica (FV) a nivel de usuario residencial, permitidas según el programa Prosumidores, conjunto con una estrategia de almacenamiento de energía. Para esto se modeló una red de distribución de media tensión (13,2 kV) de la ciudad de Santo Tomé mediante un software capaz de simular y analizar flujos de potencia, con generación fotovoltaica y sistemas de almacenamiento de energía. Los resultados obtenidos permiten inferir que la energía fotovoltaica a baja escala inyectada en las redes de baja tensión por parte de los Prosumidores con estrategia de almacenamiento representa un alivio importante de carga para la red. Se obtuvieron los porcentajes máximos de generación, así como el estudio preliminar de almacenamiento y sus beneficios para los consumidores.

Introducción

En los últimos años, en materia de energía eléctrica, se ha destacado una tendencia global hacia la utilización de energías renovables como estrategia de generación frente a la dependencia de los combustibles fósiles [1]. En particular en nuestra región, diferentes aspectos como la aceptación pública, medidas de gobierno, mercados, y precios demuestran una tendencia favorable a la inserción de estas tecnologías desde diferentes niveles de implementación [2]. Entre estas estrategias de generación, la energía solar basada en sistemas fotovoltaicos es de las más prometedoras, ya sea por su simpleza de conversión, el fácil mantenimiento, ser limpia o por su gran futuro de desarrollo tecnológico [3,4]. Se han propuesto en la bibliografía diversos trabajos sobre la implementación no sólo en diferentes escalas (como grandes generadores o como generación distribuida), sino también en sus diferentes formas de trabajo (off-grid, on-grid) [2,5,6].

La conexión de los sistemas fotovoltaicos implica un análisis profundo de los impactos a la red eléctrica [6]. La inyección de potencia fotovoltaica en la red puede generar picos de tensión o sobrecargas en tramos si no se estudia su implementación. Además, debido a la intermitencia de este tipo de energía, sumado a la diferencia existente entre los horarios de pico de generación solar con el pico de consumo de la demanda [7], es necesario realizar un análisis sobre sistemas de almacenamiento acoplado a los paneles solares, y el impacto en aspectos de tensión y cargabilidad de los mismos en las redes afectadas [8].

En particular, en Argentina, la energía solar ha presentado un incremento continuo en términos de potencia instalada durante la última década, con un aumento en los últimos dos años de más de 200% [9], llegando a alcanzar los 441 [MW] de potencia instalada. Se han desarrollado diferentes planes e incentivos por parte del gobierno para fomentar la utilización de FV de manera residencial e impulsar una estrategia de generación distribuida en la red local. La provincia de Santa Fe, mediante el programa Prosumidores [10], hace posible que los usuarios residenciales conectados a la red de distribución de baja tensión cuenten en sus instalaciones con un equipo FV para generar energía y de esta manera, reducir su consumo. La implementación de sistemas de

almacenamiento acoplados a la generación aún se encuentra en sus primeras etapas de desarrollo, por lo que es necesario colocarla en el centro de discusión.

El actual trabajo se centra en el análisis de inserción del “Programa Prosumidores” a partir de clientes de tipo residencial en lo que respecta a la generación FV, sumado al estudio de la posibilidad de considerar la instalación de sistemas de almacenamiento de energía al sistema. El programa establece una restricción de producción máxima de energía renovable por parte del usuario con un máximo del 80% de la energía consumida del año anterior.

Metodología

Modelado Red y Generadores Solares

Como sistema de estudio, se utiliza la red de distribución de 13,2 [kV] de la localidad de Santo Tomé, ciudad ubicada a 4 [km] de la Capital de Santa Fe. Esta red es alimentada por 3 estaciones transformadoras (ET) de 132/33/13,2 [kV], a través de 12 distribuidores de 13,2 [kV] (Fig. 1), que abastecen a un total de 236 subestaciones transformadoras (SETs) de 13,2/0,4-0,231 [kV], brindando energía a 24.830 usuarios residenciales.

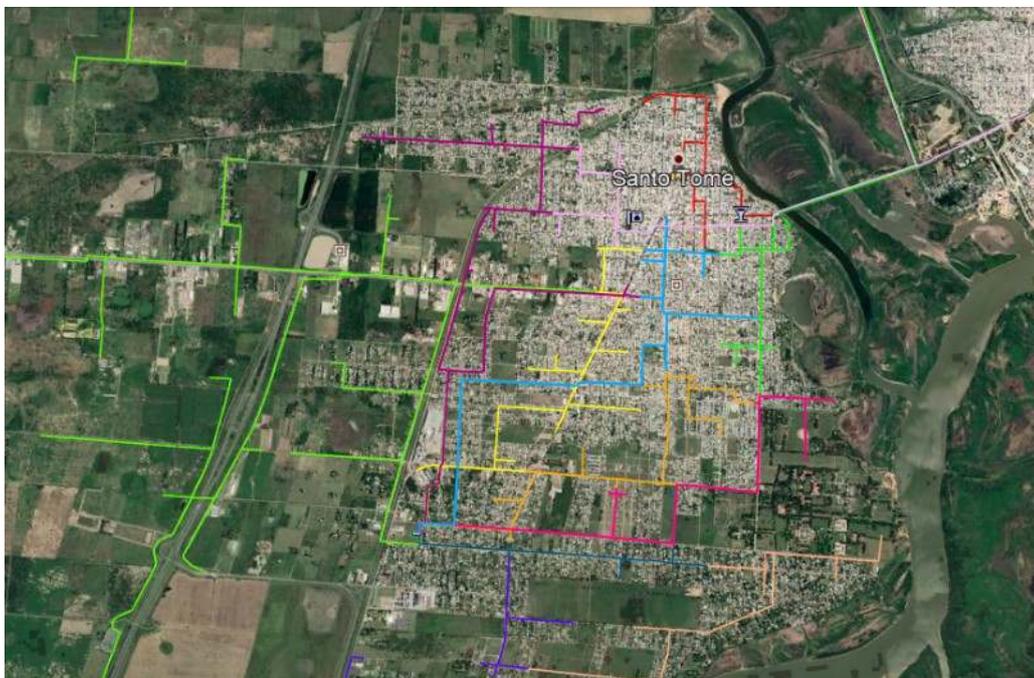


Fig. 1: Red de 12 Distribuidores de Santo Tomé

En primer lugar, se procede al modelado computacional de la red mediante el software Neplan, que permite simular flujos de potencia con perfiles de carga y obtener los valores de tensión, corriente y otros indicadores en diferentes puntos de la red. Esto implica modelar en particular conductores, demandas (simplificadas en las SETs), curva de carga de cada distribuidor, y ET alimentadoras. Los perfiles de carga fueron elaborados en diferentes estados de operación, a partir de estados de carga extremos (demanda Pico o Valle) y según las dos estaciones del año más significativas (Invierno y Verano). Además, para el análisis, se conecta a todos los usuarios residenciales de la red un generador FV, con un módulo de potencia nominal equivalente a la generación de energía máxima permitida por el programa. El mismo es aplicado con una curva de generación según niveles de irradiancia solar y temperatura ambiente.

En la Fig. 2a se presentan los perfiles de carga típicos de las SETs de uno de los distribuidores, y en Fig. 2b la curva de carga de los generadores FV de todos los distribuidores, para el caso de invierno y verano.

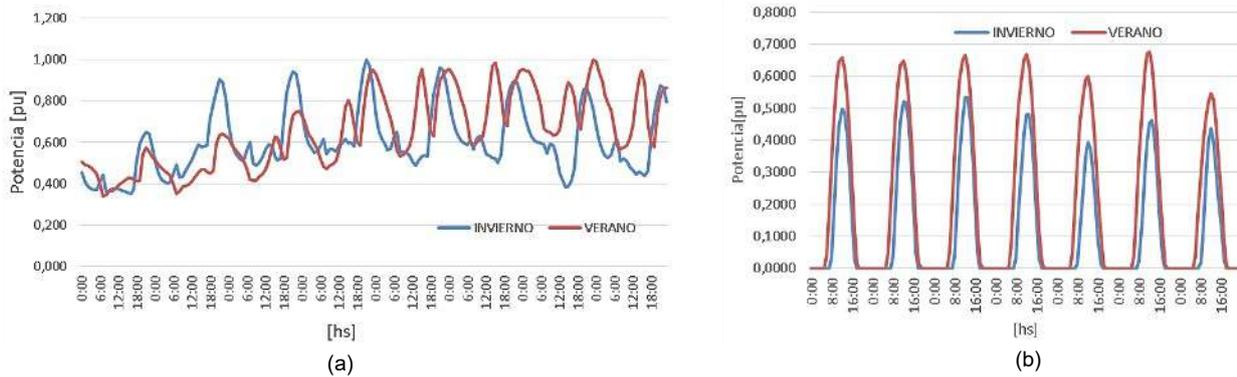


Fig. 2: (a) Perfil de Carga Estacional Típico de un distribuidor de 13,2 [kV] de la ciudad de Santo Tomé y (b) Curva de generación de los sistemas FV para estaciones de invierno y de verano.

El primer análisis del sistema es con respecto al nivel de inserción de generación fotovoltaica para la red en cuestión. Los parámetros principales a observar corresponden a las variaciones y porcentajes de cargabilidad en las líneas, y las variaciones y niveles de tensión en cada una de las barras (representadas por las SETs). Las simulaciones se realizan para cada uno de los escenarios establecidos, con y sin inyección FV, de manera de aumentar el porcentaje de inserción sin infringir las restricciones de tensión impuestas por normativa ENRE, que establece un rango admisible de $\pm 7\%$ para 13,2 [kV], y la cargabilidad de las líneas, no deben superar el 100% de su capacidad nominal.

Modelado Sistemas de Almacenamiento (SA)

Los sistemas de almacenamiento acoplados en las redes eléctricas pueden ser muy variados [11]. A pesar de encontrarse la mayoría en etapas avanzadas de desarrollo, en general es necesario realizar un estudio previo detallado sobre las consecuencias de aplicación en redes distribuidas [12]. De acuerdo a los resultados arrojados por el análisis del impacto producido por ellos, de no encontrarse efectos negativos, es posible continuar con la elección del tipo de sistema a utilizar en la red de acuerdo a factores tecnológicos, económicos, etc.

En este trabajo, el SA es modelado como generadores conectados en las mismas barras de demanda donde están conectados los equipos FV como se observa en la Fig. 3. Se considera para el análisis que durante las horas de 10:00 a 14:00 la potencia que sería aplicada sobre la red por los generadores, es almacenada, para luego, durante el horario pico (18:00 – 23:00), ser inyectada en su totalidad. La estrategia consiste en verter la potencia total absorbida por el SA durante las horas pico de mayor inyección de potencia de los FV durante las horas de mayor demanda.

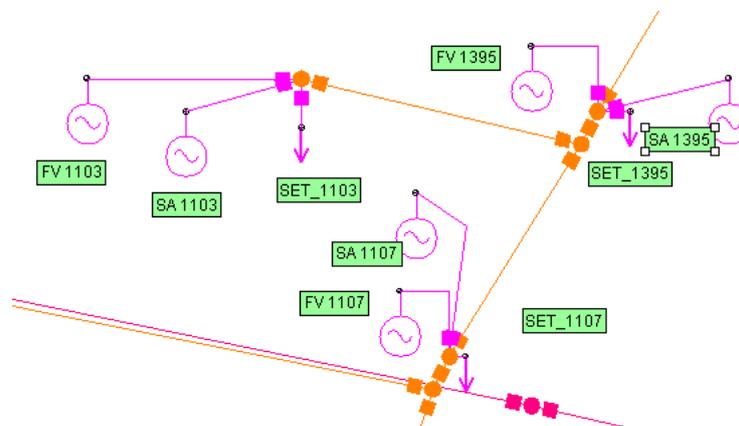


Fig. 3: Modelo de Generadores Solares (FV) y Sistema de Almacenamiento (SA) en un Distribuidor de Santo Tomé

Resultados

Impactos producidos por la utilización de SA conjunto FV en la tensión del sistema

Los resultados obtenidos de las simulaciones de flujos de carga demuestran que en un principio, para los diferentes escenarios, es posible inyectar un porcentaje de nivel de potencia sin que se superen los límites de tensión establecidos sin contar con SA. Si bien en el caso Valle Verano con inserción FV la tensión llega a valores cercanos al límite superior, es posible mantenerse dentro de los valores admisibles.

Analizando el efecto de los SA en la red, en la Fig. 4a, se observan los valores de tensión máxima en barra por distribuidor para el caso sin almacenamiento y con almacenamiento. Se advierte una leve disminución, de hasta casi un 1% en alguno de los casos, de los valores de tensión máxima en las mismas barras que anteriormente se encontraban operando con valores límites admisibles. Las sobretensiones cercanas al 107% (límite establecido) se deben a que los nodos con generación FV aumentan la tensión en sus barras. Al administrar la potencia a inyectar en otro horario, diferente al de la máxima generación, es posible reducir el valor de la sobretensión.

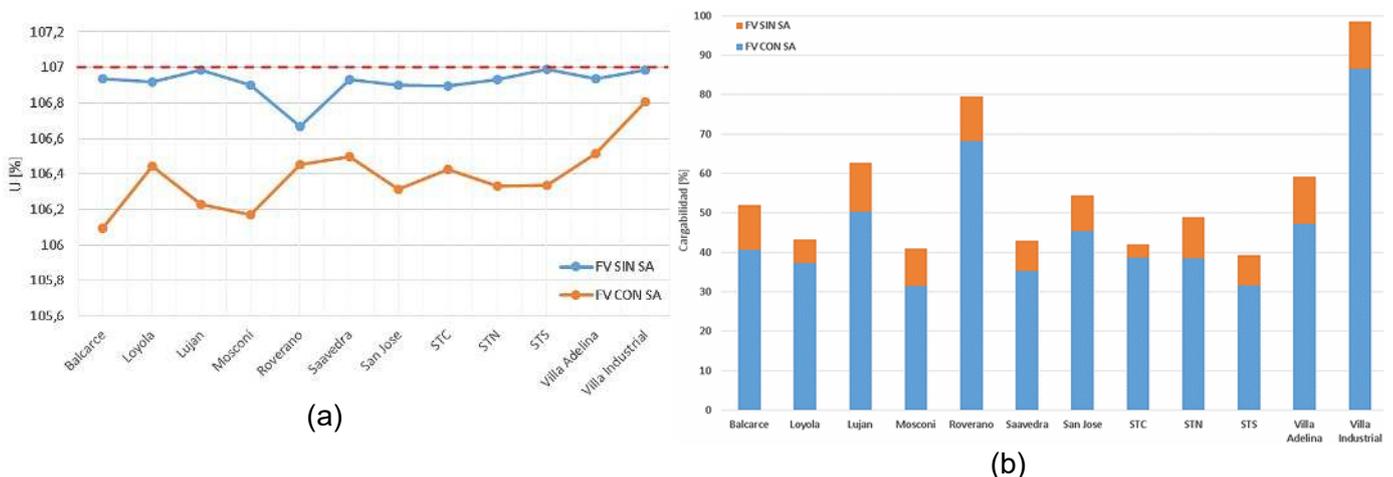


Fig. 4: Comparación en (a) porcentaje de tensión máxima y (b) cargabilidad para cada distribuidor en caso sin SA y con SA

Impactos producidos por utilización del conjunto SA+FV en la cargabilidad del sistema

Con respecto a la cargabilidad de las líneas, no se advierten sobrecargas en la red al utilizar FV sin acople de SA, aunque un distribuidor presenta líneas con valor límite del 98%. En la Fig. 4b se observa la diferencia entre el valor de cargabilidad sin SA (en naranja) y el valor con SA (en azul). Si se considera una estrategia de almacenamiento para el sistema, se produce un alivio en la red, según el distribuidor, de entre un 3 a 13% aproximadamente. Al inyectar la potencia almacenada en los horarios de demanda pico, se reduce la importación de energía y el tráfico de carga en las líneas. Cada nodo logra abastecer parte de la demanda requerida, resultando esto en una disminución de la cargabilidad.

Análisis de Potencia Neta utilizada en el Sistema con SA

Con respecto a la potencia neta del sistema, en la Fig. 5 se compara, para un solo día, la potencia del sistema sin FV, y con utilización o no de SA. Se destaca que la curva de carga presenta un valle con valores negativos al utilizar generación solar sin SA, lo que significa que la barra exportará potencia a la red al producir más de lo demandado. Esto, a pesar de resultar en disminución de la curva de demanda (caso real), puede resultar en flujos inversos y sobretensiones o sobrecargas en las cercanías del nodo. Al colocar SA, si bien durante los momentos de mayor irradiancia la curva de carga con FV y con SA se une a la curva sin

generación, es posible disminuir el pico máximo del sistema en gran medida, significando en menor potencia promedio del sistema.

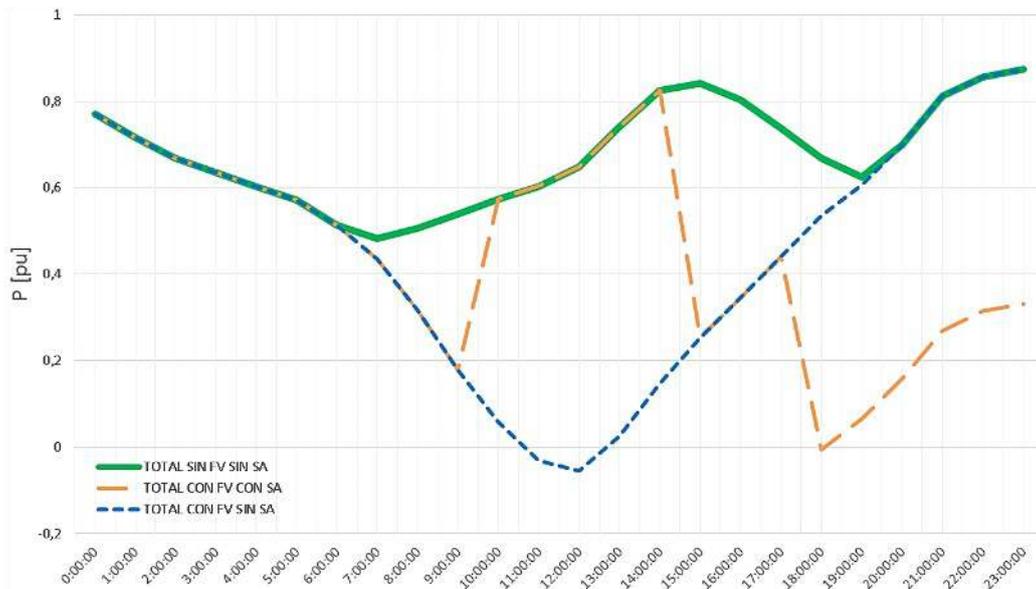


Fig. 5: Curva de Carga de un Distribuidor de 13,2 [kV] para un día de simulación: caso sin FV ni SA, con FV y sin SA, y con FV y SA

Analizando los valores netos para los distintos casos, se destaca que, con FV, ya sea utilizando SA o no, la potencia promedio es la misma, como se observa en la Fig. 6. Principalmente se advierte la disminución del valor en un 22,35% al utilizar energía renovable, pero la diferencia entre el escenario con SA y sin SA sólo radica en la forma en que la potencia es suministrada al sistema, y no en valores netos.

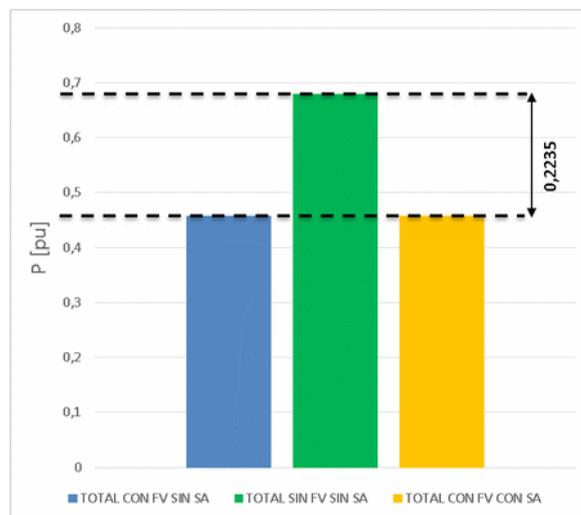


Fig. 6: Comparación de Potencia promedio para los diferentes casos de estudios

Conclusiones

La ciudad de Santo Tomé presenta condiciones positivas para la implementación de SA en conjunto con Generación FV residencial, no solo por las políticas de incentivo del Programa Prosumidores, sino también por las condiciones técnicas de la red de distribución.

Utilizar SA permite mejorar la implementación de generación renovable, aliviando la red en término de carga y de sobretensiones, y aplicar una estrategia en la inyección de potencia ayuda a disminuir los picos de carga del sistema. Avanzada la etapa de análisis de acople de SA a los

módulos de FV para la red en cuestión, futuros trabajos pueden indagar en cuál es el mejor SA para la red en particular, si existen beneficios económicos y técnicos de su utilización, entre otras cuestiones.

Referencia

- [1] International Renewable Energy. (2021). "World Energy Issues Monitor 2020".
- [2] T. M. David, G.P. Bucciari, P. M: Silva Rocha Rizol. (2021). "Photovoltaic Systems In Residences: A Concept Of Efficiency Energy Consumption And Sustainability In Brazilian Culture", *Journal of Cleaner Production*, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126836>
- [3] A. K. Podder, K. Ahmed, N. K. Roy and P.C. Biswas. (2017). "Design And Simulation Of An Independent Solar Home System With Battery Backup", International Conference on Advances in Electrical Engineering, 28-30 Septiembre. Dhaka, Bangladesh.
- [4] G. M. Vargas Gil, R. Bittencourt Aguiar Cunha, S. G. Di Santo, R. Machado Monaro, F. Fragoso Costa, A. J. Sguarezi Filho. (2020). "Photovoltaic Energy In South America: Current State And Grid Regulation For Large-Scale And Distributed Photovoltaic Systems", *Renewable Energy*, Vol. 162, pp 1307-1320.
- [5] Q. Hassan. (2021). "Evaluation And Optimization Of Off-Grid And On-Grid Photovoltaic Power System For Typical Household Electrification", *Renewable Energy*, Vol.164, pp. 375-390.
- [6] S. Few, P. Djapic, G. Strbac, J. Nelson, C. Candelise. (2020). "Assessing Local Costs And Impacts Of Distributed Solar PV Using High Resolution Data From Across Great Britain", *Renewable Energy*, Vol. 162, pp 1140-1150.
- [7] J. Weniger, T. Tjaden, V. Quaschnig. (2014). "Sizing Of Residential PV Battery Systems", *Energy Procedia*, Vol. 46, pp. 78-87.
- [8] O. Astakhov, T. Merdzhanova, L. Kin, U. Rau. (2020). "From Room To Roof: How Feasible Is Direct Coupling Of Solar-Battery Powerunit Under Variable Irradiance?", *Solar Energy*, Vol. 206, pp. 732-740.
- [9] IRENA. (2020). "Estadística de Capacidad Renovable".
- [10] Subsecretaría de Energías Renovables, Decreto 1710 – 18 Prosumidores, 2018.
- [11] C. K. Das, O. Bass, G. Kothapalli, T. S. Mahmoud, D. Habibi. (2018). "Overview of energy storage systems in distribution networks: Placement, sizing, operation, and power quality", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 91, pp. 1205-1230.
- [12] O. Babacan, W. Torre, J. Kleissl. (2017). "Siting and sizing of distributed energy storage to mitigate voltage impact by solar PV in distribution systems", *Solar Energy*, Vol. 146, pp. 199-208.

DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA ÓPTIMA PARA EL TERMOSELLADO DE BOLSAS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

Autor: Julián Marchese ^(1,*), **Docente Tutor:** Mariana Bernard ⁽¹⁾

⁽¹⁾Grupo GISEner - Departamento de Ingeniería Electromecánica, UTN Facultad Regional San Francisco, Avenida de la Universidad 501 (2400). Tel. +54 (03564) 421147/435402. San Francisco. Provincia de Córdoba. Argentina

^(*)julianmarchese95@gmail.com

Resumen

La industria de los plásticos alcanza innumerables aplicaciones, pero adquiere particular importancia en el ámbito del envasado y la contención de productos de consumo. Esto involucra múltiples desarrollos de ingeniería para la optimización de los equipos y procesos utilizados. El proceso continuo de termosellado de polietileno implica variaciones en sus parámetros que dependen principalmente del equipo utilizado y de las características fisicoquímicas del material a sellar. Esto genera frecuentes desperdicios de recursos al momento de poner a punto el proceso, generando pérdidas económicas y deficiencias en el sellado durante el cambio de material en la línea de producción. En este aspecto se considera importante desarrollar una metodología de laboratorio para la determinación de la temperatura óptima de sellado de láminas tricapa de polietileno lineal de baja densidad (LDPE) de manera de establecer las mínimas condiciones que aseguren un sellado mecánicamente eficiente. Este procedimiento permite definir un rango de temperaturas ideales para las cuales se logre la unión, a la vez que se optimiza el consumo energético utilizando la menor temperatura posible sin comprometer la resistencia mecánica resultante. La metodología implementada permitió alcanzar un rango de temperaturas donde se maximizó la resistencia mecánica del sellado a la vez que permitió concentrar los valores de temperatura en torno a un valor determinado sin comprometer la calidad del cierre.

Introducción

El método de termosellado consiste básicamente en el aporte de calor y presión sobre un conjunto de láminas, en este caso de LDPE, con el fin de generar una unión entre las interfaces que se encuentran en contacto. Básicamente, a nivel industrial, es posible distinguir dos métodos bien diferenciados que utilizan una resistencia eléctrica como generador principal de calor. Uno ellos es el sellado continuo, el cual emplea una banda de arrastre normalmente confeccionada por un material compuesto de fibra de vidrio y politetrafluoroetileno (PTFE, comúnmente llamado teflón) y un bloque calefactor, mientras que el otro se basa en el empleo de mordazas calefaccionadas que realizan un movimiento de apertura y cierre para realizar la adhesión de las películas. Sin embargo, para lograr una correcta unión, la variable más importante no es la presión ejercida, sino la temperatura del material. Investigaciones realizadas por Terán (2015) y Meka, P. (1994) concluyen en que el valor de presión no influye significativamente sobre la calidad final del sellado, sino que es necesario un mínimo valor capaz de desplazar el aire que se encuentre entre las interfaces, agregando incluso, que un valor excesivo de presión puede ser perjudicial y que potencialmente derive en el debilitamiento mecánico o una laminación en la costura. En contraposición según el estudio realizado por Terán (2015) concluyen que el factor significativo en el sellado es la temperatura. El hecho de elevar la temperatura provoca el empleo de energía que se transforma en calor, derivando en pérdidas tanto económicas como energéticas, si la elección no es la adecuada. En otros trabajos de desarrollo de equipos como Antamba, J. (2018) y García Martínez, M. (2015) se puede observar que los valores de presiones no tienden a unificarse en un valor determinado, sino que se emplean rangos posibles muy amplios y valores suministrados por fabricantes respectivamente.

En relación con lo planteado por Terán (2015) y evaluando las diferentes opciones de dispositivos comerciales, cuyos rangos de temperaturas son extremadamente amplios, este estudio propone el análisis de las variables que pueden verse influenciadas por un exceso o deficiencia de calor en el

momento de termosellado, así como las propiedades mecánicas finales del cierre obtenido. A partir de esto se procurará determinar aquella temperatura óptima de sellado que involucre la mejor relación de propiedades y que contribuya a incrementar la eficiencia energética del proceso.

Método empleado

Con el fin de determinar la temperatura óptima de sellado se procedió a realizar una serie de pruebas denominadas como “ensayo de apertura” y “ensayo de debilitamiento”. En el primer caso se expuso la costura a una tracción de tal manera que el esfuerzo provoque la separación de las películas en la unión. El segundo se basó en someter a tracción las películas de modo de obtener información si existe un debilitamiento de la lámina en la cercanía de la costura, en una etapa posterior al sellado. La figura 1 muestra un esquema de tracción en ambos casos.

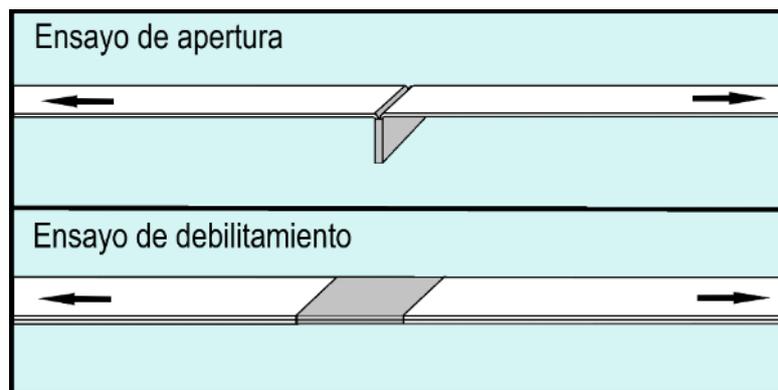


Fig. 1: Esquema de ensayos de tracción
Fuente: Elaboración propia

Para ambos ensayos se recurrió a la confección de probetas de 15 mm de ancho por 100 mm de largo, partiendo de una lámina de 0,25 mm de espesor. El ensayo de apertura se realizó mediante 5 repeticiones en series desde 60 °C a 110 °C para la temperatura de sellado, con intervalos de 5 °C, dando un total de 55 muestras. En cambio, para el ensayo de debilitamiento se realizaron series desde 60 °C hasta 105 °C manteniendo los intervalos de 5 °C, dando un total de 50 muestras. Para la confección de las mismas se cuenta con una termo selladora de mordaza, que consta de una resistencia calefactora en la placa inferior y una goma (resistente a altas temperaturas) en la placa superior. Para realizar el sellado se introdujeron las láminas de muestra de LDPE tricapa entre las mordazas, cerrando las mismas por presión y presionando el botón de encendido. Dado a que el equipo no posee un display de comunicación con el operario, ni un sensor de temperatura, se decidió monitorear el calentamiento de la unión a través de un multímetro digital Pronext®, el cual posee una termocupla capaz de medir temperaturas con una resolución de 1 °C y con un margen de error $\pm 1,0\%+4$. Por último, cabe mencionar que se realizó un ensayo de tracción convencional sobre muestras simples sin sellar, de tal modo que se obtiene la curva característica del material que compone a las láminas con el fin de utilizarse de referencia para el análisis posterior de los resultados. Los resultados obtenidos fueron analizados estadísticamente mediante ANOVA con test DGC a posteriori mediante el software Infostat® (Di Rienzo et al, 2008) con un intervalo de confianza del 0,05, y mediante regresión lineal con Microsoft Excel (Versión 2010).

El equipo utilizado para realizar los ensayos mecánicos fue una máquina de ensayos universales, Shimadzu AGS- X (Tokyo, Japón) con una celda de carga de a 20 kN. La metodología de análisis fue realizada según la norma ASTM D790.

Resultados

Cómo se puede observar en la figura 2 para el ensayo de apertura, los resultados presentan una dispersión importante.

Ensayo de apertura

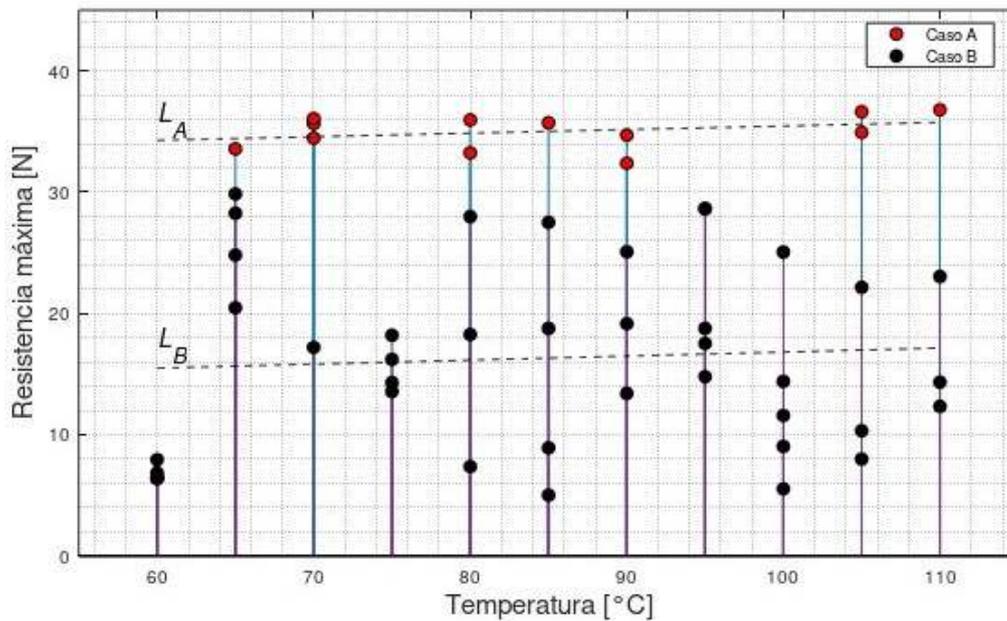


Fig. 2: Resultados del ensayo de apertura

En función de esto, es necesario analizar cada caso y observar las curvas obtenidas por el estudio. Durante el ensayo se observó que las uniones presentaban básicamente 2 comportamientos. El primero (Caso A) es que, dado al esfuerzo aplicado, se rompía la lámina mientras que la unión permanecía inalterada. En contraposición, en el segundo de ellos (Caso B) la deformación de la lámina era leve (e incluso visualmente nula), pero la unión no podía soportar la sollicitación mecánica. A su vez, en este último comportamiento se visualizó la presencia de burbujas de aire a medida que la costura se abría, las cuales parecieran sugerir que, o bien la presión ejercida por las mordazas pudo no haber sido suficiente o que la existencia de irregularidades en la superficie de la placa calefactora pudiese haber favorecido la creación de dichas burbujas. Tampoco se descartó la posibilidad de que este debilitamiento de la unión fuera provocado por características intrínsecas del material, por ejemplo, una degradación por el calentamiento. Debido a esto se plantea lo siguiente: puesto que existen 2 casos bien diferenciados, se comenzarán a analizar las curvas de su comportamiento derivando en dos clasificaciones.

Para el Caso A, la gráfica presenta una forma semejante a las curvas de referencia del material. Esto estaría indicando que la resistencia de la costura es, por lo menos, igual al del material original. Las etapas desarrolladas en el experimento son similares y consistentes con los resultados de la deformación de la lámina de LDPE sin estar sometida al proceso de sellado. Por otro lado, en las curvas B la resistencia mecánica es menor que la del material sin sellar, razón por la que se considera que este sellado no es el óptimo. Teniendo en cuenta esto, se dividen los casos, no con el fin de sesgar o de descartar las muestras si no de analizarlas con más detalle. Del total de muestras (55) solamente se han obtenido 12 casos de curvas que corresponden con la deformación de las muestras del material, lo cual representa un 21,81%. En cambio, los casos en donde la unión no ha sido óptima representan el 78,19% del total. En base a lo descrito anteriormente se procede a realizar un estudio estadístico mediante el uso del Software Infostat©. En primer lugar, se verifica que los datos obtenidos por el ensayo de tracción posean, o tiendan, a una distribución normal (homocedástica). Las tablas 1 y 2 muestran la distribución de datos obtenidas para cada caso.

Tabla 1: Resultados estadísticos para caso A

<i>Serie</i>	<i>Media</i>	<i>n</i>	<i>E.E.</i>
65 °C	33,56	1	1,99 A
70 °C	36,58	4	1,00 A
80 °C	34,59	2	1,41 A
85 °C	35,72	1	1,99 A
90 °C	33,54	2	1,41 A
105 °C	35,78	2	1,41 A
110 °C	35,94	2	1,41 A

Tabla 2: Resultados estadísticos para caso B

<i>Serie</i>	<i>Media</i>	<i>n</i>	<i>E.E.</i>
60 °C	6,82	5	2,40 A
65 °C	25,84	4	2,68 B
70 °C	17,20	1	5,37 B
75 °C	15,56	4	2,68 B
80 °C	23,12	2	3,79 B
85 °C	18,38	3	3,10 B
90 °C	19,21	3	3,10 B
95 °C	21,67	5	2,40 B
100 °C	11,67	3	3,10 B
105 °C	13,48	3	3,10 B
110 °C	16,57	3	3,10 B

Se seleccionan los datos obtenidos en el Caso A y Caso B por separado y se aplica un análisis de varianza no paramétricos (ANOVA) cuyos resultados informan que, dentro del conjunto A, no existe diferencia estadística entre las distintas series de temperatura. Por otra parte, en las muestras del conjunto B las series tampoco muestran diferencias estadísticas salvo por la serie de 60°C. Es decir, que las series desde 65°C hasta 110°C son estadísticamente iguales. Esto podría estar indicando que la serie de menor temperatura tiene un comportamiento físico distinto a los demás. Teniendo en cuenta la distribución normal de los valores, se procede a su vez con un análisis de regresión para poder establecer una potencial relación entre la resistencia mecánica y la temperatura.

En la figura 2 puede observarse, sin embargo, que las rectas L_A y L_B son prácticamente horizontales para ambos casos. Esto estaría indicando que sin importar cómo se logró el sellado, el aumento de temperatura no indica una mejora en la calidad de la unión de las interfaces de las películas. Por todo lo analizado anteriormente, es posible plantear que una vez lograda la unión no es posible establecer una relación resistencia-temperatura a la apertura, pero si la determinación de una zona límite inferior donde temperaturas por debajo de ese valor no producirían un sellado a través del método escogido. Es por ello que, dado a la evidencia recolectada por el ensayo, se podría deducir que la temperatura mínima donde puede existir evidencia de adhesión es 65°C. Sin embargo, es necesario adoptar un cierto margen de seguridad. Por lo tanto, y a fines prácticos, es prudente tomar como límite inferior una temperatura mayor a la obtenida experimentalmente, fijada a partir de este estudio en un valor de 70°C. Para el ensayo de debilitamiento, los valores obtenidos para cada serie presentan una uniformidad en su distribución. Sin importar cuál de las mismas se analice, es posible visualizar que los resultados tienden al mismo valor. Realizando nuevamente una regresión lineal, representada en la figura 3 por la línea L_D , es totalmente evidente que no existe relación entre la temperatura de sellado respecto de la resistencia de las películas. Además, los gráficos obtenidos de este experimento presentan una curva amesetada, pudiéndose distinguir las zonas correspondientes al ensayo de tracción del material sin sellar.

Ensayo de debilitamiento

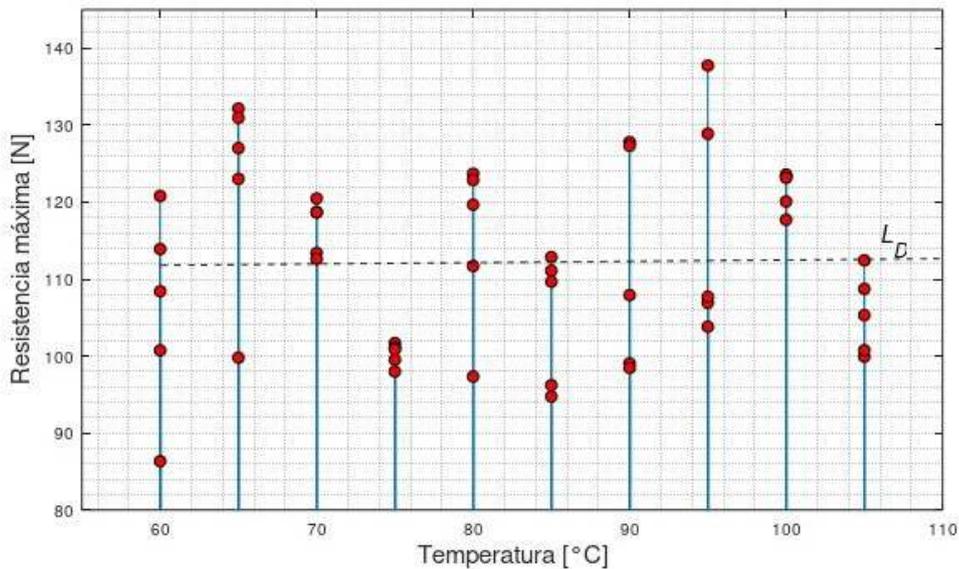


Fig. 3: Resultados del ensayo de debilitamiento

Cabe destacar que en la práctica no es conveniente elevar demasiado la temperatura con el fin asegurar la unión ya que se acercaría a la temperatura de fusión del material. Por otra parte, a medida que se eleva la temperatura, la película tiende a deformarse con mayor facilidad lo cual puede llegar a ser contraproducente al momento de la operación en la planta. Dicha temperatura de fusión se encuentra alrededor de los 110 °C, y dependiendo del material, puede ser incluso 106 °C. Es por ello que como límite superior se estipula la temperatura de 90 °C.

Basándose en los resultados obtenidos experimentalmente, es posible establecer una temperatura de sellado adecuada que, no solamente sea la menor posible en pos de reducir el consumo de energía, sino que se encuentre en un nivel lo suficientemente alto como para asegurar la unión eficiente. Es por ello que, determinados los límites, se considera que 80 °C resulta una temperatura adecuada para el sellado térmico de LDPE tricapa.

Conclusión

En este trabajo se presentó la metodología empleada para el estudio del proceso de termosellado en láminas de LDPE tricapa, a la vez que fue posible describir el comportamiento mecánico de la unión en función de la temperatura de sellado lograda en las interfases de la película. Este estudio permitió concluir que es posible obtener los mismos resultados en cuanto a la resistencia de la unión en un amplio rango de temperaturas, pero que es conveniente que durante el proceso de sellado, la costura se logre con temperaturas más bajas derivando en ahorros de energía. Este objetivo se alcanza en una temperatura de trabajo de 80 °C. A futuro se utilizarán estos resultados alcanzados en el modelado y diseño de una termo-selladora de banda continua.

Referencias

Antamba, J. (2018). Sistema de Sellado horizontal y vertical de funda para una máquina empacadora de Snacks. *Ibarra, Imbabura, Ecuador*.

ASTM International, ASTM D790 - Materials., Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating, West Conshohocken, PA, United States of América., 2017

Di Rienzo C. W., Casanoves J. A., ., Balzarini F, Gonzalez M. G., Tablada L. y Robledo M., (2018). "InfoStat versión 2018". Córdoba, Argentina: Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba.

García Martínez, M. (2015). Diseño del mecanismo de sellado de cajas en la instalación de empaquetamiento y envasado de una industria alimentaria.

Meka, P., & Stehling, F. C. (1994). Heat sealing of semicrystalline polymer films. I. Calculation and measurement of interfacial temperatures: Effect of process variables on seal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 51(1), 89-103.

Terán, G., Alba, N., Estrada, F. J., & Molina, J. (2015). Diseño robusto de parámetros para el proceso de sellado de bolsas Tyvek® 1073b–PET en máquina de sellado continuo. *Cultura Científica y Tecnológica*, (54).

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE UN RECUBRIMIENTO PVD DEPOSITADO SOBRE UN ACERO INOXIDABLE NITRURADO

Gonzalo J. Schierloh⁽¹⁾, Federico Cabana⁽¹⁾

Tutores: Eugenia L. Dalibon⁽¹⁾, Sonia P. Brühl⁽¹⁾

Grupo de Ingeniería de Superficies, UTN-FRCU, Ing. Pereira 676, E3264BTD Concepción del Uruguay, Argentina.

e-mail: schierloh.gonzalo@gmail.com

Resumen

Los aceros inoxidable martensíticos tienen múltiples aplicaciones en la industria donde se requiere buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Para mejorar las propiedades superficiales de estos aceros se pueden realizar diferentes tratamientos superficiales tanto de modificación superficial como recubrimientos. También existen los tratamientos duplex como el de nitruración asistida por plasma seguido por un recubrimiento duro depositado por técnicas de PVD ("Physical Vapour Deposition). En este trabajo se evaluó el comportamiento al desgaste, a la corrosión y la adhesión de un recubrimiento PVD "Hyperlox Gold" depositado sobre un acero inoxidable AISI 420 nitrurado.

El espesor de los recubrimientos fue de 4 μm aproximadamente y la capa nitrurada alcanzó 12 μm . La tasa de desgaste en los ensayos de pin on disk disminuyó a medida que la carga aumentaba. En los ensayos de desgaste abrasivo, el recubrimiento no presentó pérdida de masa ni rotura o desprendimiento. La carga crítica en el ensayo de Scratch test fue de 90 N para este recubrimiento, más alta que en los recubrimientos clásicos de TiN. La resistencia a la corrosión fue levemente mejor en la muestra duplex que en la muestra sin tratar; este comportamiento está vinculado a la presencia y tipo de defectos en el recubrimiento.

1. Introducción

Los aceros inoxidable martensíticos como el AISI 420 son normalmente usados en la fabricación de instrumentos quirúrgicos y odontológicos, como así también en herramientas y partes de maquinas en la industria farmacéutica, petroquímica y alimenticia debido a su buena templabilidad, dureza y resistencia a la corrosión. Sin embargo, su baja resistencia al desgaste en condiciones severas limita la vida útil de los componentes fabricados con estos aceros, incrementando los costos de mantenimiento y reduciendo la productividad. Para mitigar estos problemas se han evaluado diversos tratamientos de modificación superficial, como la nitruración iónica asistida por plasma o la deposición de recubrimientos. La nitruración iónica es un tratamiento termoquímico de modificación superficial que permite endurecer el acero y aumentar su resistencia al desgaste [1,2]. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de proceso su resistencia a la corrosión puede verse disminuida debido a la precipitación de nitruros de cromo [3,4]. Los recubrimientos por PVD de nitruros y carburos de metales de transición como TiN, TiC, ZrN, CrN, TiCNy TiAlN se caracterizan por tener elevada dureza, excelente resistencia al desgaste y a la corrosión, buena estabilidad térmica y química [5,6]. También existen los tratamientos duplex como nitruración + deposición de recubrimientos PVD, que permiten obtener propiedades inalcanzables por un proceso único dado que combinan las propiedades de ambos tratamientos.

El objetivo de este trabajo es evaluar la adhesión, la resistencia al desgaste adhesivo mediante ensayos de pin on disk con distintas cargas, al desgaste abrasivo, a la corrosión de un recubrimiento en base a compuestos de AlTiN denominado "Hyperlox Gold" sobre acero inoxidable AISI 420 nitrurado, realizado en la empresa Coating.Tech.

2. Metodología

Las muestras estudiadas fueron discos de 25 mm de diámetro y 2 mm de espesor de acero inoxidable martensítico AISI 420, cortadas con un punzón de una plancha y luego aplanadas con una prensa hidráulica. Luego se les realizó un tratamiento térmico de templado y revenido. Las probetas fueron lijadas y pulidas para luego ser tratadas mediante nitruración iónica en la empresa IONAR S.A. en las condiciones detalladas en la tabla 1. Además, las muestras nitruradas fueron posteriormente recubiertas con Hyperlox y una capa fina de TiN posterior (por eso el nombre de "Hyperlox Gold").

Tabla 1. Parámetros de nitruración.

Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Tensión (V)	Corriente (mA)	N ₂ (%)	H ₂ (%)
10	400	460	30	20	80

El recubrimiento "Hyperlox Gold" fue depositado en la empresa Coating.Tech (Santa Rosa de Calamuchita, Córdoba) mediante la técnica PVD asistida por magnetrón sputtering utilizando un blanco de Ti y de Al, con una temperatura de 600 °C durante siete horas.

2.1 Caracterización y ensayos

Para la caracterización de las muestras se cortó e incluyó en resina fenólica una de las mismas para luego ser lijada con distintas granulometrías y pulida con pasta de diamante de 1 µm. Posteriormente fue atacada con el reactivo de Vilella para revelar y observar su microestructura en un microscopio óptico Zeiss con un aumento de 400x.

Se midió dureza en superficie mediante un microdurómetro Shimadzu con indentador Vickers, cargas de 50 g y con un tiempo de indentación de 10 segundos. Se realizaron 10 mediciones de dureza en superficie, se obtuvo el promedio y la desviación estándar.

Para evaluar el comportamiento al desgaste adhesivo se sometieron las muestras a ensayos de pin on disk con cargas de 5 N, 7 N y 10 N, 500 m de distancia recorrida con un radio de trayectoria de 5 mm, la velocidad fue de 10 cm/s y como contraparte, se usó una bolilla de alúmina de 6 mm de diámetro. Luego se obtuvieron micrografías para observar el daño dejado en la muestra por el ensayo.

El ensayo de desgaste abrasivo se realizó con una máquina construida según la norma ASTM G65 (arena seca/rueda de goma), con 70 N de carga y durante 24 minutos. También se realizaron ensayos de Indentación Rockwell con 150 kg y scratch test con diferentes cargas constantes para evaluar la adhesión del recubrimiento.

Finalmente, se evaluó el comportamiento a la corrosión con ensayos electroquímicos de polarización en una solución de NaCl al 3,5 %, con una velocidad de barrido 1 mV/s, utilizando un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Calomel saturado. La superficie de las muestras fue observada antes y después del ensayo con microscopía óptica.

3. Resultados

3.1 Microestructura y dureza

En la micrografía óptica de la figura 1 puede distinguirse el recubrimiento de aproximadamente 4 µm de espesor. Además, se observa la capa nitrurada, específicamente la denominada "capa blanca" de 12 µm por el color que presenta al atacarla con el reactivo de Vilella y que corresponde a martensita expandida por nitrógeno con precipitación de nitruros de hierro de acuerdo a lo reportado en estudios previos realizados en el grupo [3].

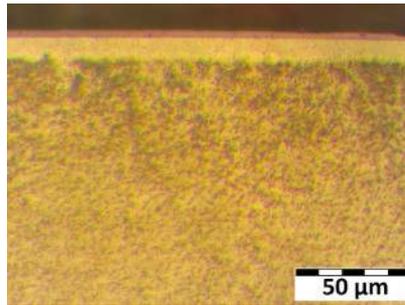


Figura 1. Micrografía óptica de la capa nitrurada.

Esta capa es seguida por una zona de difusión que no se detecta en la micrografía óptica y se observa que el material base presenta una estructura martensítica.

No fue posible medir la dureza del recubrimiento con un microdurómetro Vickers debido a su rugosidad. Mientras tanto, la dureza de la capa nitrurada fue de (1180 ± 40) HV y la correspondiente al acero inoxidable martensítico AISI 420 templado y revenido fue de (500 ± 20) HV.

3.2 Comportamiento al desgaste

En los ensayos de pin on disk, no se observó una disminución en el valor del coeficiente de fricción, y éste fue similar al del sustrato, es decir, la muestra nitrurada en todas las cargas ensayadas. En cuanto al volumen desgastado y la tasa de desgaste, se observó que a medida que la carga aumentaba, el volumen desgastado fue menor como puede observarse en el gráfico de la figura 2, específicamente cuando la carga pasó de 5 N a 10 N, la tasa de desgaste se redujo en un 70% aproximadamente.

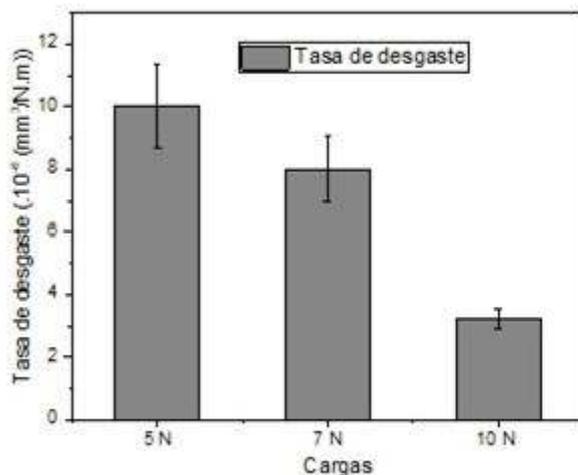


Figura 2. Gráfico de tasa de desgaste y carga.

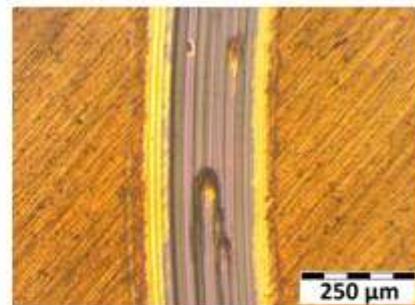


Figura 3. Micrografía óptica de la huella de pin on disk con una carga de 5 N.

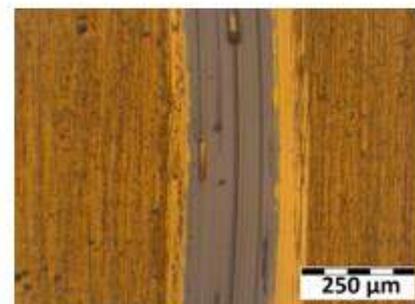


Figura 4. Micrografía óptica de la huella con carga de 10 N.

Es probable que este comportamiento se deba a que, a bajas cargas, la respuesta mecánica está dada principalmente por el recubrimiento, sin embargo, a medida que aumenta la carga, el comportamiento está influenciado notablemente por el sustrato que es la capa nitrurada y que presentó mejor capacidad de soporte de carga y por ende mayor resistencia en esta situación de desgaste [7].

En cuanto al mecanismo de desgaste, en las huellas con baja carga (micrografía óptica de la figura 3) pudieron detectarse surcos en la dirección del movimiento de la bolilla, tipo “plowing” o arado que corresponden a un mecanismo de desgaste por abrasión severo. Probablemente parte del recubrimiento se desprendió y actuó como tercer cuerpo entre la bola y la muestra, generando abrasión [8]. En cambio, para la alta carga probablemente la localización de las partículas de debris fue distinta, y la configuración bola, muestra y tercer cuerpo fue diferente dando lugar a un desgaste más suave (figura 4). Se debe tener en cuenta que cuando se aumenta la carga, se aumenta la presión hertziana y consecuentemente la distribución de tensiones de corte cambia. Probablemente el valor máximo se localice en la capa nitrurada y entonces es ésta la que responde preponderantemente soportando las tensiones del ensayo [9].

En el ensayo de desgaste abrasivo ASTM G65, la pérdida de masa fue indetectable, es decir, estuvo dentro del error. No se produjo ningún desprendimiento del recubrimiento en un ensayo severo de 24 minutos de duración y alta carga. Este comportamiento es muy superior al reportado por un recubrimiento comercial de nitruro de titanio para el cual en estas condiciones se presenta desprendimiento del recubrimiento.

3.3 Adhesión

La adhesión del recubrimiento fue buena, sólo presentó algunas fisuras radiales alrededor de la impronta en el ensayo de indentación Rockwell C (figura 5) y en el Scratch test se desprendió en algunas regiones de la huella recién con una carga de 90 N (figura 6).

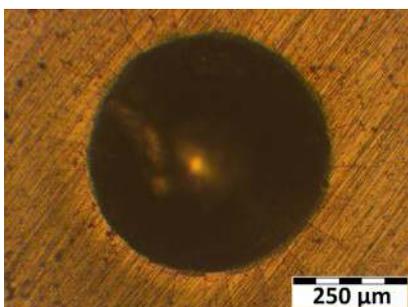


Figura 5. Micrografía óptica de la impronta de indentación Rockwell C.

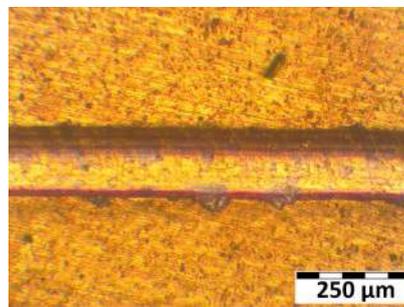


Figura 6. Micrografía óptica de la huella de Scratch test con 90 N de carga.

La adhesión de estos recubrimientos fue superior a la de los recubrimientos comerciales de TiN, la carga crítica resultó mayor.

3.4 Comportamiento a la corrosión

Para evaluar los resultados de corrosión del recubrimiento se compararon con los obtenidos para la muestra nitrurada sin recubrir y para la muestra recubierta con un TiN comercial.

El potencial de corrosión fue más noble para la muestra recubierta con Hyperlox Gold que para las demás muestras. Este recubrimiento alcanzó densidades de corriente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 1420 mV, en cambio, el recubrimiento TiN tuvo ese valor de densidad de corriente para 285 mV de tensión aplicada. La densidad de corriente creció rápidamente para las muestras nitruradas y la recubierta con TiN. Si bien el recubrimiento Hyperlox Gold no se comportó en forma claramente pasiva, la densidad de corriente creció lentamente, alcanzando altos valores de potencial sin

dispararse. Este recubrimiento, en todo momento a lo largo del ensayo, presentó densidad de corriente menor para el mismo valor de tensión aplicada que las otras muestras, es decir, su comportamiento a la corrosión en este medio fue mejor, como puede observarse en la figura 7.

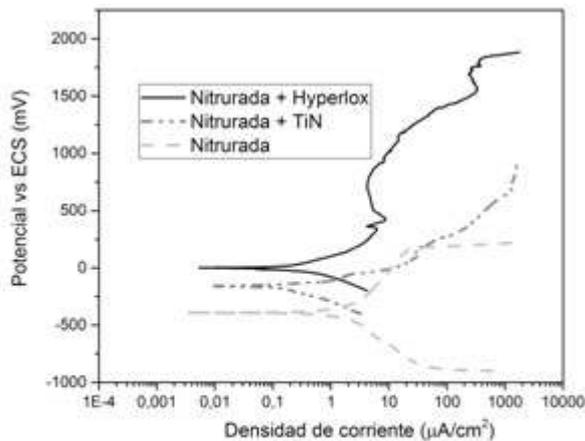


Figura 7. Curvas de polarización.

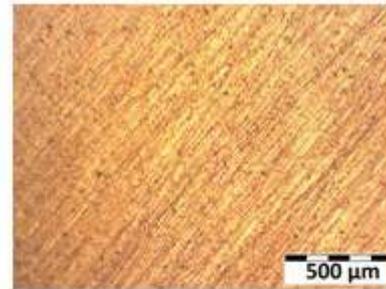


Figura 8. Micrografía óptica de la superficie de la zona ensayada de la muestra antes del ensayo.

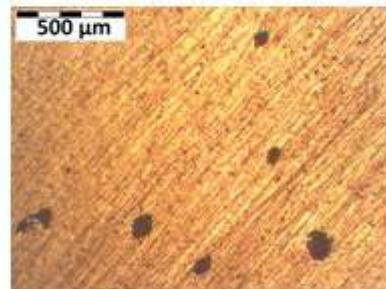


Figura 9. Micrografía óptica de la superficie de la zona ensayada de la muestra después del ensayo.

Se tomaron micrografías ópticas de la superficie de la zona ensayada de la muestra antes (figura 8) y después del ensayo (figura 9) y puede indicarse que los pits se formaron en zonas donde previamente al ensayo había defectos. El comportamiento a la corrosión de los recubrimientos está estrechamente vinculado a la densidad y tipo de defectos presentes en su superficie. Los defectos tipo poro y pasantes permiten que la solución alcance el sustrato y se produzca el ataque corrosivo de éste o de la interfase.

4. Conclusiones

La combinación de la capa nitruada + el recubrimiento Hyperlox Gold presentó buena resistencia al desgaste adhesivo en ensayos de pin on disk, incluso resultando menor pérdida de volumen cuando se aumentó la carga. Además, este sistema resultó resistente al desgaste abrasivo y tuvo buena adhesión, pues presentó una carga crítica en los ensayos de Scratch test superior a la de un recubrimiento TiN comercial sobre el mismo sustrato.

En cuanto al comportamiento a la corrosión, si bien el recubrimiento no presentó una región pasiva, tuvo mejor comportamiento general que el TiN comercial. Esto está relacionado a la presencia de defectos en el recubrimiento.

Referencias

[1] Y. Li, Y. He, J. Xiu, W. Wang, Y. Zhu, B. Hu. Wear and corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding. Surface and Coatings Technology 329 (2017) 184-192.

- [2] Y.T. Xi, D.X. Liu, D. Han. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2577-2583.
- [3] C.J. Scheuer, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto. Low-temperature plasma assisted thermochemical treatments of AISI 420 steel: comparative study of obtained layers. *Materials Research* 18 (2015):1392-1399.
- [4] E. Dalibon, R. Charadia, A. Cabo, S.P. Brühl. Short Time ion Nitriding of AISI 420 Stainless Steel to Improve Wear and Corrosion Resistance. *Materials Research* 22 (2019) 1-8.
- [5] H. D. Mejía V., D. Perea, G. Bejarano G. Development and characterization of TiAlN (Ag, Cu) nanocomposite coatings deposited by DC magnetron sputtering for tribological applications. *Surface and Coatings Technology* 381 (2020) 125095.
- [6] F. Rousseau, J.G. Partridge, L.H. Mayes, J.T. Toton, M. Kracica, D.G. McCulloch, E.D. Doyle. Microstructural and tribological characterisation of a nitriding/TiAlN PVD coating duplex treatment applied to M2 High Speed Steel tools. *Surface and Coatings Technology* 272 (2015) 403–408
- [7] Q. Luo, P.Eh. Hovsepian, D.B. Lewis, W.D. Mqnz, Y.N. Kok, J. Cockrem, M. Bolton, A. Farinotti. Tribological properties of unbalanced magnetron sputtered nano-scale multilayer coatings TiAlN/VN and TiAlCrYN deposited on plasma nitrided steels. *Surface and Coatings Technology* 193 (2005) 39–45
- [8] R.G. Bayer. *Wear analysis for engineers*. HNB Publishing, New York. 2002.
- [9] M.K. Apalak, A. Tasdemirci. Non-linear elastic stresses in a thin hard coating/an elastic substrate system subjected to a surface pressure distribution. *Journal of Materials Processing. Technology* 190 (2007) 263–281.

PARALELIZACIÓN DE REDES NEURONALES EN EL ÁMBITO DE LA VISIÓN COMPUTACIONAL

Mariela F. Galdamez¹, Pamela A. Chirino¹, Paola G. Caymes-Scutari^{1,2}, Germán Bianchini¹

¹Laboratorio de Investigación en Cómputo Paralelo/Distribuido Departamento de Ingeniería en Sistemas de Información Facultad Regional Mendoza/Universidad Tecnológica Nacional Rodríguez 273 (M5502AJE) Mendoza, +54 261 5244579

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

mariela.galdamez.16@gmail.com, pamelaachirino@gmail.com, pcaymesscutari@frm.utn.edu.ar, gbianchini@frm.utn.edu.ar

Resumen

En este artículo, se presenta un estudio inicial sobre las redes neuronales aplicadas en la visión computacional y sobre el objetivo de estudiar su paralelización. La visión computacional puede utilizarse en diversos campos de la ciencia y la ingeniería, y las redes neuronales, como una herramienta de la inteligencia artificial, permiten resolver problemas complejos que surgen en éstas. Sin embargo, la complejidad de la resolución de un problema se traslada a su aprendizaje, puesto que se necesitará una red neuronal con una estructura de tamaño importante para resolverlo. La complejidad de las redes neuronales yace en la velocidad de cómputo necesaria para conseguir una red neuronal funcional en un tiempo razonable, y es y es aquí donde se introduce la necesidad de potenciar la velocidad de aprendizaje. El paradigma de cómputo paralelo constituye una posibilidad para atender esta demanda al habilitar la distribución de tareas o la carga de procesamiento en diversos procesadores. En este trabajo, se estudian las principales características de las redes neuronales involucradas en la visión computacional, y las características y potencialidades más importantes del paradigma paralelo. A partir de ello, se proponen algunas posibilidades de paralelización sobre las redes neuronales, bajo la hipótesis de que será posible expresar estadísticamente los beneficios del paralelismo en el aprendizaje de redes neuronales, y comprobar que, al paralelizar, se consigue en un tiempo menor una convergencia de los pesos a algo cercano al óptimo global en cada neurona de la red neuronal.

Introducción

Existen diversas aplicaciones donde puede ser de gran utilidad la visión computacional. Entre ellas se encuentran, según mencionan García y Caranqui [1], sistemas de visión que permiten la navegación o el guiado automático de máquinas en la robótica, el reconocimiento de objetos inmersos en imágenes y su posterior clasificación, realizar vigilancia para detectar la presencia y movimiento de cuerpos extraños, entre muchas otras. Por lo tanto, sabiendo sus diversas utilidades, es importante saber en qué consiste la misma. La visión computacional es una de las disciplinas de la inteligencia artificial que tiene como objetivo tratar con computadoras la información obtenida a partir de imágenes, recibidas por dispositivos como cámaras, para así reconocer objetos y la posición de estos en el ambiente capturado [2]. En pocas palabras, la visión computacional busca automatizar las tareas que puede realizar el sistema visual humano, y en este proyecto se optó por utilizar redes neuronales como modelo computacional a emplear.

Una red neuronal es capaz de aprender a realizar distintas tareas y de seguir aprendiendo de los datos que recibe ya una vez puesta en funcionamiento; pero conseguir un aprendizaje adecuado a su utilidad es una tarea muy compleja. La razón de su complejidad es la cantidad de cómputo necesario para procesar los ejemplos elegidos como datos de entrada para su entrenamiento. Mientras más grande sea el tamaño de una red neuronal, aumenta el tiempo necesario para llegar a un funcionamiento óptimo de la misma, y si la cantidad de ejemplos es de gran volumen, el tiempo es mucho mayor. Por esto mismo, se presenta el paralelismo como una herramienta de reducción de tiempo de ejecución [3], ya que el mismo permite obtener una mayor velocidad de cómputo puesto que las tareas de procesamiento de datos se dividen en una mayor cantidad de procesadores. Una red neuronal de gran tamaño, que busca resolver un problema concreto de

dificultad importante, se le hace indispensable la utilización del paralelismo para conseguir un desempeño adecuado en un tiempo razonable.

Redes neuronales

Una red neuronal está caracterizada por su estructura, su función de activación y su aprendizaje. Según Fausett en [4], “la estructura de una red neuronal consiste en un cierto número de elementos simples de procesamiento llamados neuronas”. Una neurona artificial [5], consta de dos etapas: en una primera etapa, se combinan las entradas provenientes de otras neuronas teniendo en cuenta los pesos de las sinapsis, obteniendo como resultado la entrada neta o excitación de la neurona; y en la segunda etapa, la entrada neta se utiliza como valor para aplicar en una función de activación, cuya responsabilidad es la generación de la salida de la neurona, que se propagará a otras neuronas. La mayoría de los modelos de redes neuronales artificiales utilizan un sesgo externo, o bias, el cual es un parámetro adicional de la neurona, igual que los pesos. En determinados modelos de neuronas binarias, el sesgo servirá para determinar el umbral de activación de la neurona, el punto a partir del cual la neurona activa su salida. Si el nivel de excitación de la neurona queda por debajo del umbral, se mantiene inactiva su salida. En cuanto su entrada neta supera el umbral de activación, se activa la salida de la neurona. En la Figura 1 se representa una neurona artificial, y su equivalencia a una neurona biológica. Cabe mencionar que el modelo matemático utilizado en redes neuronales se abstraigo del funcionamiento de un cerebro humano.

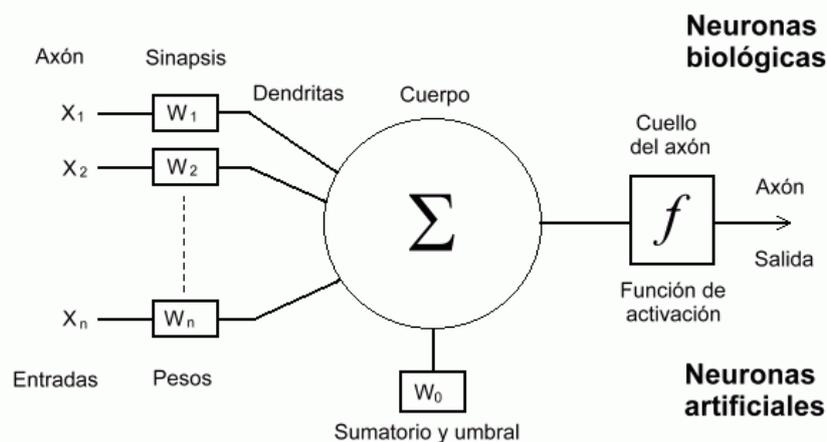


Fig.1. Relación entre neurona artificial y biológica

Habitualmente, las redes neuronales artificiales están formadas por conjuntos de neuronas que se agrupan en una única capa de entrada, una única capa de salida y en capas ocultas, posicionadas entre las dos mencionadas anteriormente [4], como se ilustra en la Figura 2. Por convención, se denota por x_i a cada una de las n entradas recibidas por una capa de neuronas formada por m neuronas [5]. A menudo se asume que el sesgo b_j no es más que un peso adicional vinculado a una entrada fija con valor 1, es decir, $w_{0j}=b_j$ y $x_0=1$. La salida de cada neurona la representaremos por y_j , habitualmente un valor binario o real, que podemos considerar análogo al estado de activación (binario) o a la frecuencia de activación (real).

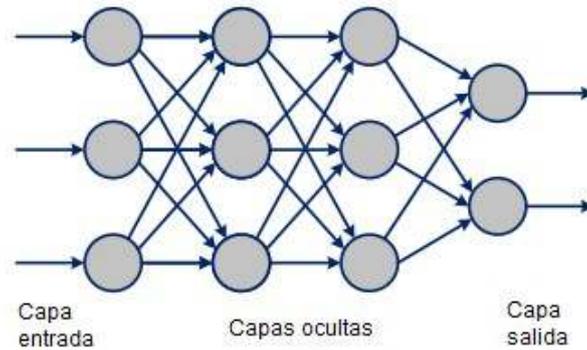


Fig.2. Red neuronal multicapa

En la etapa de integración de entradas, una neurona artificial combina las diferentes entradas x_i con sus pesos w_{ij} con la neurona j para determinar su entrada neta net_j ,

$$net_j = \sum_i x_i w_{ij} \quad (1)$$

En la etapa de activación, una neurona artificial utiliza el valor asociado a su entrada neta para generar una salida y_j . El modelo más habitual genera una salida de tipo numérico a partir de la entrada neta de la neurona,

$$y_j = f(net_j) = f\left(\sum_i x_i w_{ij}\right) \quad (2)$$

donde la función f es la función de activación de la neurona, usualmente no lineal.

La clasificación de una red neuronal depende de su estructura, específicamente de la cantidad de capas ocultas y de la forma de conexión entre las neuronas de las mismas [5]. Para este proyecto, se escogió trabajar con redes neuronales multicapas, que se caracterizan por tener una o varias capas ocultas, y por las conexiones inexistentes entre neuronas de la misma capa.

Por último, lo más importante en una red neuronal es su capacidad de aprendizaje. Una vez elegido un volumen de datos considerable para su entrenamiento y para la validación de este, la red neuronal procede a hacer un ajuste de los pesos de las conexiones entre sus neuronas a medida que recorre los datos de entrada.

Paralelismo

El paralelismo [3] es un modelo de computación en el cual se divide problemas grandes en varios problemas pequeños, como se muestra en la Figura 3, que se computan de forma simultánea (en paralelo). El objetivo es utilizar múltiples procesadores permitiendo así que un problema mayor sea resuelto en un período de tiempo aceptable al aumentar la velocidad de cómputo. Además, el paralelismo permite evaluar datos varias veces con diferentes valores de entrada, ya que se pueden ejecutar múltiples instancias del mismo programa en diferentes procesadores/computadoras simultáneamente.

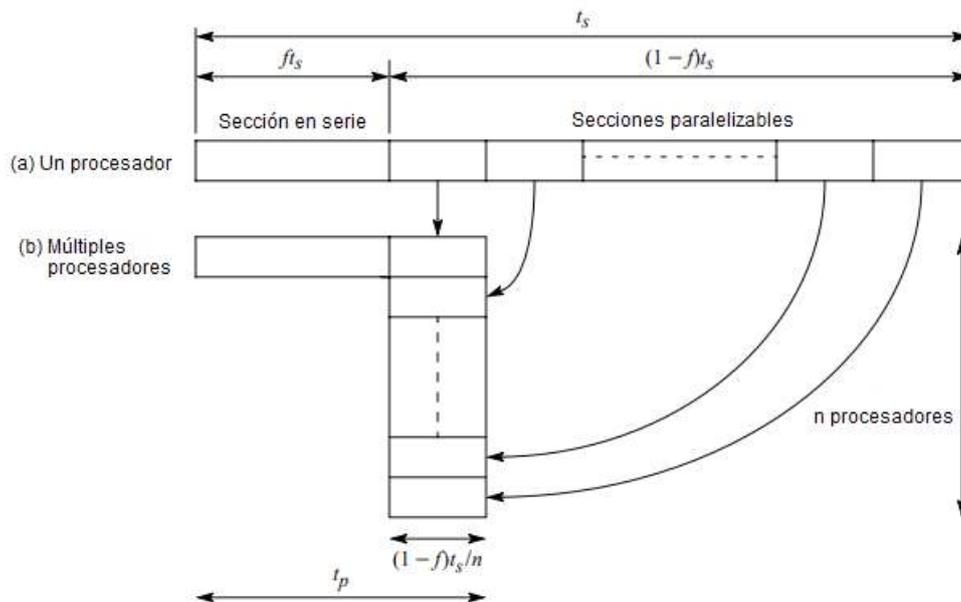


Fig.3. Paralelización de un problema

Para medir la eficiencia de un algoritmo paralelo, se hace uso del Factor de Speedup[3], el cual es una medida relativa del tiempo de ejecución del mejor algoritmo secuencial t_s ejecutándose en un solo procesador y el tiempo de ejecución para resolver el mismo problema en un multiprocesador t_p .

$$S(p) = t_s / t_p \quad (3)$$

Siendo p la cantidad de procesadores utilizados, la Eficiencia permite saber cuánto tiempo son utilizados los procesadores en el cálculo,

$$E = S(p) / p \times 100 \% \quad (4)$$

Avances y objetivos

Actualmente, el proyecto se encuentra en estado inicial donde hasta el momento se ha estudiado las bases sobre las redes neuronales. Se espera aplicar el tema de estudio en el desarrollo de una red neuronal orientada al reconocimiento y clasificación de objetos en una imagen. Además, brindar una mejora en la velocidad de aprendizaje de las redes neuronales multicapa al utilizar paralelismo y expresar estadísticamente los beneficios del cómputo paralelo en éstas. Para contabilizar estas estadísticas, se busca realizar una comparativa del tiempo de ejecución requerido para conseguir un aprendizaje adecuado de distintas redes neuronales multicapa. Éstas se diferenciarán según el tamaño, la cantidad de ejemplos que requieren aprender para funcionar correctamente, y la cantidad y las características de los recursos utilizados.

El desarrollo detallado por Valero Gómez en [7], constituye un ejemplo de la aplicación efectiva del cómputo paralelo y un modelo a mejorar respecto a la paralelización de redes neuronales multicapa. En base a este, proponemos la aplicación del cómputo paralelo a nivel de capas de una red neuronal. En el laboratorio donde se estudia este proyecto, se dispone de un clúster de computadoras con 7 nodos para realizar las pruebas del algoritmo. La primer idea es distribuir el cómputo en los 7 nodos de modo que, en un instante de tiempo, un nodo estaría realizando los cálculos de 1 o más neuronas de una capa. Luego, se espera sumarle la paralelización a nivel de caso de aprendizaje, es decir, en un instante de tiempo un nodo paralelizaría 1 o más ejemplos para agilizar el aprendizaje de la red neuronal, sin afectar idealmente la precisión del mismo. Con esta primera aproximación al problema, se pretende encarar el mismo de forma que ofrezca una mejoría tanto en el tiempo que demanda el procesamiento de las muestras a aprender como en la

precisión con la que la red neuronal resuelve el reconocimiento de imágenes. El primer obstáculo que se presenta se sitúa en el lenguaje que se utiliza con mayor frecuencia para la inteligencia artificial. Dado que la mayoría de las librerías de inteligencia artificial como TensorFlow [7] están programadas en Python, estamos tomando las decisiones de diseño e implementación necesarias para lograr la compatibilidad con Python y C, siendo C el lenguaje apto para utilizar en nuestro clúster. La principal ventaja de la utilización de un clúster, es que se puede construir con computadoras de cualquier estructura, por lo que el costo es menor si se compara con la compra de computadoras de iguales especificaciones. Esto se debe a que se puede reutilizar recursos o ir mejorando la calidad del clúster de forma gradual. Sin embargo, la diferencia en su estructura puede producir que la sincronización se dificulte y este sería un problema que también se espera encontrar una solución, el equilibrar el costo – resultado esperado.

A partir de los avances que se sigan obteniendo en torno a la visión computacional, se encarará a futuro un proyecto que tendrá como objetivo detectar delitos o accidentes viales en tiempo real, con el fin de alertar de forma inmediata a los organismos correspondientes.

La línea de trabajo presentada y sus futuros avances se enmarca en un proyecto realizado en el Laboratorio de Investigación en Cómputo Paralelo [6], el cual propone la iniciación de docentes y estudiantes en el proceso de investigación científica. Se espera mejorar la experiencia en torno al proceso de investigación en temas de interés. En el caso particular de este artículo, la investigación se dirige a la aplicación del cómputo paralelo en el ámbito de la visión computacional.

Conclusiones

La visión computacional utiliza ampliamente redes neuronales para diferentes funciones, como clasificar objetos, reconocer textos u objetos, entre otras. En el caso particular de este trabajo, se busca aplicar las redes neuronales al reconocimiento y clasificación de objetos en una imagen, para a futuro reconocer objetos y personas para determinar acciones de delitos u accidentes viales. Sin embargo, entrenar una red neuronal puede demorar una cantidad de tiempo inaceptable si su estructura es de un tamaño apreciable. Por esto mismo, el cómputo paralelo es la herramienta computacional necesaria para entrenar una red neuronal de gran tamaño, ya que el mismo es de gran utilidad en problemas donde se suele necesitar enormes cantidades de cálculos repetitivos en grandes volúmenes de datos, para dar resultados válidos dentro de un período de tiempo razonable.

Referencias

- [1] García I., Caranqui V. (2015) La Visión Artificial y los Campos de Aplicación. Artículo Revista Digital "Tierra Infinita". URL: <https://revistasdigitales.upec.edu.ec/index.php/tierrainfinita/article/view/76> (fecha de consulta: abril 2021).
- [2] Davies E.R. (2012) Computer and Machine Vision: Theory, Algorithms, Practicalities. Elsevier.
- [3] Wilkinson B., Allen M. (2005) Parallel Programming – Techniques and Applications Using Networked Workstations and Parallel Computers. Pearson.
- [4] Fausett L. (1994) Fundamentals of Neural Networks – Architectures, Algorithms, and Applications. Pearson.
- [5] Berzal F. (2018) Redes Neuronales y Deep Learning. Autoedición.
- [6] Proyecto PID 'Formación de docentes y alumnos de grado como Investigadores Científicos Iniciales en las áreas de Informática y Ciencias de la Computación' Disposición SCTyP°222/2019. https://www.utn.edu.ar/images/Secretarias/SCTYP/DISP-0222-04-12-2019_CI.pdf (fecha de consulta: abril de 2021)
- [7] Valero Gómez J. (2019) 'Análisis de modelos predictivos basados en visión computacional aplicados al paralelismo'. Tesis Universidad Nacional de Moquegua.

CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA POR DESGASTE EROSIVO COMO FACTOR DE ELECCIÓN DE MATERIALES PARA MÁQUINAS Y EQUIPOS DE LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN

Lozano Rus, Mercedes¹; Barella, Juan Angel¹; Victorio Vallaro, Juan Manuel¹.

Tutor: Dr. Ing. Lucioni, Eldo José.

¹Departamento de Ingeniería Mecánica – Laboratorio de Metalurgia y Materiales

Facultad Regional Villa María – Universidad Tecnológica Nacional¹

Avda. Universidad 450 – (5900) Villa María (Córdoba)

mechulozano.97@gmail.com

Resumen

Las grandes mezcladoras (“trompos”) empleadas en el ámbito de la industria de la construcción para la producción y transporte de hormigón, se ven sometidas a exigentes condiciones de desgaste. El material empleado para su fabricación se selecciona principalmente en función de su dureza superficial y sus propiedades mecánicas. La caracterización del comportamiento tribológico de esos materiales proporciona valiosa información adicional para la mejora en el proceso de identificación y elección del material más apropiado en relación con las prestaciones funcionales esperadas.

Para la construcción de dichos equipos de mezcla, normalmente se usan -en modo combinado- algunos de los siguientes aceros (denominaciones técnicas y/o comerciales): SAE 1010 (C) - MLC 420 (Nb-Ti) - AR200 (C-Mn) - F26 (C) - HARDOX 500 (C-Mn) - SAE 1045 (C). Dado que no existen estudios que comparen el comportamiento al desgaste erosivo de estos aceros de uso local, se genera incertidumbre en el momento de la elección del material a utilizar para cada aplicación.

Se estudió el comportamiento al desgaste erosivo y se complementó la caracterización correlacionando esos resultados con la dureza y la perfilometría de cada impronta. Todos los materiales fueron analizados bajo las mismas condiciones: velocidad de impacto, ángulo y masa de material erosivo impactado. El conjunto de datos obtenidos permite determinar qué material es más apropiado para cada uso y valida la importancia de la caracterización tribológica (por desgaste erosivo y perfilometría) como un ensayo para distinguir materiales con similares valores en otros parámetros (por ejemplo, dureza, composición química, carbono equivalente). En síntesis, se brinda a la industria local un indicador adicional para determinar la elección de los materiales adecuados a cada sollicitación.

Palabras claves: Erosión. Desgaste. Aceros. Tribología. ASTM G 76-95.

1. Introducción

La dureza de un material entrega un indicio de sus propiedades mecánicas, esto no sucede cuando se somete al mismo a un desgaste erosivo el comportamiento de un material frágil es distinto al de un material dúctil. Partiendo de esta hipótesis, se decidió estudiar el comportamiento al desgaste erosivo de seis materiales ferrosos de uso comercial. La erosión es un tipo de desgaste que genera grandes pérdidas económicas y reduce las prestaciones en los diferentes tipos de materiales; dicho fenómeno se encuentra presente en casi todas las ramas de la ingeniería (minería, hidráulica, agrícola, alimenticia, etc.).

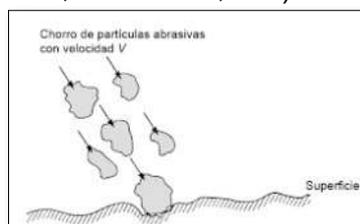


Figura 1: Fenómeno de erosión

Se realizó el ensayo erosivo a seis materiales ferrosos para determinar su comportamiento al desgaste erosivo. La norma ASTM G76-95 (Standard Test Method for Conducting Erosion Test by Solid Particle Impingement Using Gas Jets) [1] establece el modo de realización del ensayo y los parámetros a medir.

2. Marco teórico

El desgaste erosivo se define como la pérdida de material provocado por impactos repetitivos de partículas que pueden ser de diferente naturaleza, tamaño y forma (Fig. 1). Como el desgaste en general es un fenómeno que depende considerablemente de factores propios del ambiente donde se presenta, es posible evaluarlo por medio de parámetros diferentes a los estandarizados y los resultados continúan siendo válidos para aquellas situaciones reales similares a las del ensayo en laboratorio [1]. El mecanismo básico para producir el desgaste es el que se muestra en la (Fig. 2).

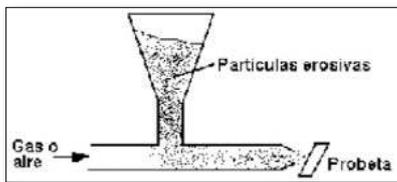


Figura 2: Esquema de un ensayo

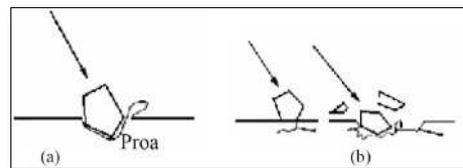


Figura 3: a) Metales dúctiles. b) Metales frágiles.

Los mecanismos de remoción que actúan durante desgaste erosivo cuando una partícula sólida colisiona sobre una superficie, difieren según el material sea dúctil o frágil (Fig. 3). Partículas con una dureza superior que la de la superficie a impactar causarán un mayor desgaste que aquellas partículas con menor dureza sobre la misma superficie. [3,4]. Los rangos de desgaste dependen de la forma de la partícula; donde las angulares son más nocivas que las redondas. [5]

Finnie [6] demostró que el desgaste es inferior cuando el tamaño de las partículas es menor a 100 μm . En la erosión de los materiales dúctiles el ángulo de impacto es un factor que influye notablemente en los resultados obtenidos. En la Fig. 4 se muestra como el desgaste para materiales dúctiles presenta un máximo cuando los ángulos de impacto se encuentran entre 20° y 30°, y posteriormente para ángulos de impacto de 90° el desgaste se encuentra en mayor medida para los materiales frágiles. [3,4,5,7]

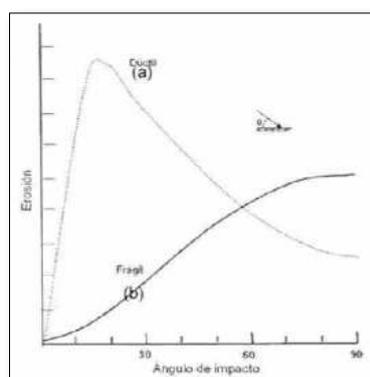


Figura 4: a) Dúctiles. b) Frágiles

3. Materiales y métodos

3.1. Parámetros de los ensayos

Los materiales ensayados son aceros que tienden a ser más frágiles que dúctiles, por lo tanto, se realiza el impacto normal a la probeta. La norma ASTM G76 recomienda el uso de Arena de Ottawa. La misma se reemplazó por arena del Paraná tamizada con malla #60. El tribómetro fue

calibrado a fin de obtener resultados reproducibles y replicables bajo estas condiciones. Se impactó una masa de 40g a cada probeta. Para cada ensayo se coloca exactamente la cantidad de material erosivo que impacta la probeta, cada ensayo tiene una duración de 40 s +/- 1. La masa del abrasivo se determinó mediante una balanza digital marca METTLER modelo H10 (d = 0,1 mg). La dureza se midió con un durómetro marca MICROMECAICA modelo H3 A1. La composición química de los aceros se determinó en un laboratorio externo. Para la perfilometría se usó un perfilómetro mecánico marca Mitutoyo SV-C3200.

El diámetro del orificio de salida de la tobera es el establecido en la norma: 3 mm +/- 0.02 mm. La distancia del pico a la probeta empleada es de 10 mm. +/- 0.5 mm. La presión de aire esta (20 psi +/- 1 psi) relacionada directamente con la velocidad de impacto de las partículas erosivas ya que este flujo de aire es el que las transporta hasta el momento de la colisión. La velocidad de impacto determina la energía que poseen los granos de material erosivo, en nuestro tribómetro. La velocidad de impacto se mide con un dispositivo que consta de dos discos, que giran de manera solidaria y poseen una separación de 6 mm; el disco superior cuenta con una perforación de 5 mm de diámetro y está ubicado a 40 mm del eje de giro. La velocidad de los discos es de 5400 rpm (628,32 rps). La partícula de arena atraviesa la ranura superior y demora un tiempo "t" en impactar el disco inferior. Este fenómeno permite detectar un desfase entre el agujero superior y la "impronta" de la partícula en el disco inferior. Midiendo este desfase se puede determinar el tiempo que tardó la partícula en realizar el recorrido y así determinar su velocidad promedio. Para el cálculo, se emplearon los siguientes valores: $r = 0,04$ m, $\omega = 628,32$ rps y $h = 0,06$ m. Luego, se determinó la velocidad lineal del flujo, obteniéndose 67,86 m/s. En la Fig. 6 muestra un esquema del dispositivo utilizado. Para nuestros ensayos se utilizó una velocidad promedio de 70 m/s. La duración media de cada ensayo fue de 240 s +/- 5 s.

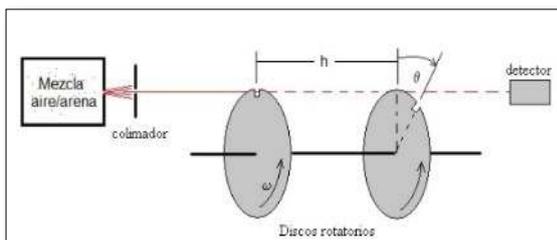


Figura 6: Esquema medición velocidad de partícula [2]



Figura 7: Desfase de impacto partículas erosivas [fuente propia]

4. Ensayos y discusión

Tabla 1: Dureza, Carbono Equivalente y Desgaste Erosivo

Material	Dureza		CE		PCM		Desgaste Erosivo		
	Absoluta	Relativa	Absoluta	Relativo	Absoluta	Relativo	Masa Perdida	Volumen Perdido	Área Erosionada
	(Ha) [HB]	(Hr)	(CEa) [%]	(CEr)	(PCMa) [%]	(PCMr)	(MP) [g]	(VP) [mm ³]	(AE) [mm ²]
SAE1010	162	1,10	0,18	1,00	0,13	1,00	0,0097	1,1444	13,8719
SAE1045	255	1,73	0,58	3,24	0,50	3,80	0,0043	0,5239	16,4245
AR200	279	1,90	0,59	3,32	0,42	3,21	0,0083	1,0805	21,0625
F26	166	1,13	0,31	1,73	0,26	2,01	0,0087	0,5528	15,8819
HARDOX450	385	2,62	1,01	5,66	0,46	3,52	0,0053	0,8693	16,1539
MA420	147	1,00	0,47	2,64	0,22	1,66	0,0077	0,5169	12,3382

Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 1. La dureza (HB) y la masa perdida (MP) esta última contemplando un error del 5%, surgen de mediciones directas, en tanto que el carbono equivalente (CE y PCM), el volumen perdido (VP) y el área erosionada (AE) se calcularon a partir de la composición química, el primero, y de las mediciones de perfilometría, los dos últimos. El área erosionada (AE) puede considerarse como un área aparente ya que el área real de erosión no puede ser determinada con total exactitud debido a las características propias de la prueba. Se

considera como área erosionada aquella a partir de la cual el perfilómetro permite detectar una variación de profundidad superior a 0,05 mm. El perfilograma obtenido se muestra en la (Fig. 8).



Figura 8: Perfilograma de huellas de erosión

El empleo de valores normalizados de dureza y carbono equivalente proporciona una escala adimensional que facilita la comparación de los datos de desgaste erosivo. Las bases elegidas para normalización son los valores mínimos de cada parámetro; luego se calcula el índice relativo empleado para graficar los resultados. El contenido de carbono juega un rol importante en el fenómeno de desgaste [8] pero también el resto de los componentes del acero incrementan o reducen el efecto del carbono [9]. El concepto de carbono equivalente permite cuantificar el efecto combinado de todos esos componentes.

Si bien el carbono equivalente está asociado a la soldadura (prevención de grietas a partir del conocimiento del efecto de los componentes durante el proceso térmico), su relación con el desgaste ya ha sido establecida [10] y se han propuesto diferentes metodologías de cálculo. Aquí se emplean las dos más difundidas; ambas arrojan valores similares y se complementan. La primera, Carbono Equivalente (CE), ha sido adoptada por la American Welding Society (AWS) y, la segunda, Parámetro Crítico de Metal (Pcm), propuesta por la Japan Welding Engineering Society (JWES).

El desgaste erosivo es la consecuencia de una secuencia cíclica continua: “impacto-grieta-fatiga-perdida de material”. Soldadura y erosión generan grietas por efecto térmico y efecto mecánico, respectivamente. Este punto común (agrietado) con el proceso de soldadura, llevó al empleo del carbono equivalente como un indicador relacionado con la performance tribológica de los aceros. Tylczak [10] relacionó el CE con el desgaste abrasivo y propuso nuevas fórmulas; no se ha encontrado bibliografía que extienda la relación al desgaste erosivo.

Generalmente, el desgaste erosivo se cuantifica solamente por la pérdida de masa de la probeta. Aunque también puede ser caracterizado por los efectos geométricos, en otras palabras, el volumen perdido (VP) y el área erosionada (AE) tienen particularidades específicas que completan la cuantificación del efecto erosivo. Por lo tanto, es necesario considerar no solo la masa removida sino también la geometría del daño producido. Los aceros con menor pérdida de masa son SAE 1045 y HARDOX 450. En particular, SAE1045, estando en el rango medio de dureza relativa, también presenta un bajo valor de volumen perdido, aunque un valor algo elevado de área erosionada. En cambio, el HARDOX450 se mantuvo en valores intermedios de volumen perdido y área erosionada. En cuanto a dureza se visualizan dos conjuntos; aceros de menor dureza (MA420, F26 y SAE 1010) y aceros de mayor dureza (AR200, SAE1045 y HARDOX450). Como era esperable, el aumento de dureza reduce la cantidad de masa perdida. Lo novedoso es que el aumento de dureza incrementa levemente el volumen perdido y, con algo más de intensidad, el área erosionada. Esto es así debido a que los materiales duros (frágiles) sufren el daño por erosión principalmente a base de grietas producidas por el impacto que van microcraquelando la superficie y generando el desprendimiento de material. (Fig. 3,4).

Como se muestra en la Tabla 1, existe una relación directa entre el daño del material (MP, VP y AE) y el carbono equivalente, confirma que el incremento de este parámetro reduce el material perdido y repercute sobre la morfología del daño geométrico disminuyendo levemente el volumen perdido a cambio de incrementar el área erosionada. Estos dos parámetros (VP y AE) son inversamente proporcionales y debe evaluarse con cuidado aquellos materiales que no respetan esta proporcionalidad, tal como el AR200 y el HARDOX; más adelante se verá que ese

comportamiento anómalo es acorde a su bajo desempeño ante el desgaste erosivo. A diferencia de estos últimos, SAE 1045 y F26, siguen dicha proporcionalidad.

5. Conclusiones

El uso de la dureza y carbono equivalente relativos en combinación con un ensayo de desgaste erosivo constituyen una metodología simple y consistente que viene a solucionar el problema de la elección de un material que supere exigencias de desgaste erosivo. Además, si a los parámetros anteriores se incorpora la determinación de Volumen Perdido y Área Erosionada mediante perfilometría, es posible definir dos valores que aportan información de detalle sobre la performance: Radio y Profundidad Aparente.

El conjunto de datos obtenidos permite determinar que material es más apropiado para cada uso y valida la importancia del desgaste erosivo como un ensayo para distinguir materiales con similares valores en otros parámetros. En síntesis, se brinda a la industria un indicador adicional para determinar la elección de los materiales adecuados a cada solicitud. El acero SAE 1045 tiene mejor comportamiento al desgaste erosivo (para un ángulo de ataque de 90°) que el acero HARDOX450 aunque este último tenga mayor dureza y mejores propiedades mecánicas.

6. Referencias

- [1] Norma ASTM G76-95 - Standard Tests Method for Conducting Erosion Test by Solid Particle Impingement Using Gas Jets.
- [2] Nores Morello, Rodrigo Alejandro; Victorio Vallaro, Juan Manuel, Reingeniería del dispositivo para determinar la resistencia al desgaste en seco de materiales por erosión, CyTAL 2018 – VIII
- [3] Treviño Acevedo, A.M. Desarrollo de una metodología para pruebas de abrasión. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León. México, 2004.
- [4] Neilson, J.H. and Gilchrist, A. Erosion by a stream of solid particles, 1967.
- [5] Bitter, J. G. A. A study of erosion phenomena: Part I. Wear, 1963.
- [6] Finnie, I. Some Reflections on the Past and Future of Erosion. Wear, 1995.
- [7] A.W. Ruff and S.M. Wiederhorn. Erosion by solid particle impact, 1979.
- [8] Larsen Badse, J. The abrasion resistance of some hardened and tempered carbon steels. Trans of The Metal Soc of AIME, Vol 236, Act. 1966, pp.1461-1466.
- [9] Garcia, A. et al. Influencia del carbon y el cromo en el comportamiento tribológico de aleaciones férreas. Rev. Metal. Madrid. Vol. Extr. (2005) pp. 493-497.
- [10] Tylczak, J.H. Correlating alloy composition to wear in low-alloy steels. (1987). pp.73-78.

CÓMPUTO PARALELO PARA LA RESOLUCIÓN DE LA MULTIPLICACIÓN DE MATRICES DE GRAN TAMAÑO

Karvin O. Díaz-Acevedo ¹, Alejo G. Ponce de León ¹, Paola G. Caymes-Scutari ^{1,2}, Germán Bianchini ¹

1 Laboratorio de Investigación en Cómputo Paralelo/Distribuido (LICPaD)
Facultad Regional Mendoza/Universidad Tecnológica Nacional
Rodríguez 273 (M5502AJE) Mendoza, +54 261 5244579

2 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
karvin.diaz@alumnos.frm.utn.edu.ar, alejo.ponce@alumnos.frm.utn.edu.ar,
gbianchini@frm.utn.edu.ar, pcaymesscutari@frm.utn.edu.ar

Resumen

Nuestro objetivo con este trabajo de investigación es poder determinar la forma más eficiente para realizar multiplicaciones de matrices de gran volumen, cálculos que son de gran utilidad en diversas áreas con aplicaciones tales como resolución de sistemas de ecuaciones de muchas variables, cálculo numérico, siendo también utilizado con frecuencia en el cálculo de *microarrays*, en el área de la bioinformática, entre otros. Esta investigación se puede llevar a cabo por los integrantes gracias a la formación en cómputo paralelo y distribuido en el marco del Laboratorio de Investigación en Cómputo Paralelo/Distribuido (LICPaD) de la Universidad Tecnológica Nacional.

La multiplicación se define dadas dos matrices A y B, se dicen multiplicables si el número de columnas de A coincide con el número de filas de B. En la nueva matriz C, los elementos C_{ij} parten del producto que se obtiene multiplicando cada elemento de la fila i de la matriz A por cada elemento de la columna j de la matriz B y sumándolos.[1] Cabe destacar que a medida que aumenta el tamaño de las matrices el volumen de cómputo también aumenta considerablemente.

Para este estudio comparativo, se propone desarrollar dos algoritmos: uno que aproveche la capacidad de cómputo de un *cluster* de computadoras parte del Laboratorio de Investigación en Cómputo Paralelo/Distribuido (LICPaD) ubicado en la UTN-FRM, y otro algoritmo cuya ejecución sea secuencial. Una vez desarrollados, procederemos a realizar una serie de pruebas con matrices de distintos tamaños y con distinta cantidad de nodos.

Para concluir, luego de obtenidos los resultados de tiempos de cálculo para cada experimento podremos realizar un análisis de métricas como el *Speedup*, la Eficiencia, el Balanceo de Carga, etc., [2] y en base a ellos determinar en qué medida o en qué casos el cómputo paralelo resulta la forma más conveniente y/o eficiente para este cálculo, y también implementar mejoras y optimizaciones en los algoritmos utilizados.

Palabras clave: Multiplicación; Matrices; Eficiente; Algoritmos

1. Introducción

Para comenzar con la presentación del tema, se establece el marco teórico del problema. En el cálculo de matrices hay una condición fundamental. Sean A y B matrices de tamaño $n \times m$ (siendo m y n números enteros) se puede realizar la multiplicación, si y sólo si, la cantidad de columnas de A es igual a la cantidad de filas de B. Si esto se cumple se obtiene una matriz C, la cual siempre tendrá el número de filas igual al número de filas de la matriz A y el número de columnas igual al número de columnas de B. Una vez presentada la condición, el cálculo se resuelve al multiplicar los elementos de la fila de la matriz A con la columna de la matriz B como lo indica la Fig. 1.

$$Z_{n \times m} \cdot Y_{n \times m} = \begin{pmatrix} z_{11} & \dots & z_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ z_{n1} & \dots & z_{nm} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} y_{11} & \dots & y_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{n1} & \dots & y_{nm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_{11} \cdot y_{11} + \dots + z_{1m} \cdot y_{n1} & \dots & z_{1m} \cdot y_{1m} + \dots + z_{1m} \cdot y_{nm} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ z_{n1} \cdot y_{11} + \dots + z_{nm} \cdot y_{n1} & \dots & z_{n1} \cdot y_{1m} + \dots + z_{nm} \cdot y_{nm} \end{pmatrix}$$

Fig. 1.- Proceso de multiplicación de matrices.

2. Proceso de resolución secuencial

El hecho de la palabra secuencial significa que los pasos del programa se ejecutan seguidamente uno después del otro, este concepto conlleva a sí mismo que estamos trabajando sobre un único procesador que recorrerá dichos pasos. Una vez entendida la manera de procesar pasamos a la programación del cálculo.

Primero se solicita el tamaño de las matrices a calcular. Con esa información, por medio de una función, se llenan las matrices y finalmente por medio de iteraciones anidadas se recorren tanto las filas como las columnas de ambas matrices con el fin de realizar en cálculo y guardar los resultados en la nueva matriz, en las celdas correspondientes.

3. Proceso de resolución paralelo

Siguiendo el algoritmo de multiplicación de matrices utilizamos cómputo paralelo para intentar obtener mayor eficiencia en la resolución de los cálculos, paralelizando la multiplicación de las columnas. Esto resulta gracias a la librería MPI, la interfaz de paso de mensajes que define la sintaxis y la semántica de las funciones diseñadas para ser usada en programas que exploten la existencia de múltiples procesadores.[3]

3.1. Modelo Master-Worker

Para resolver esto utilizamos un modelo *Master-Worker* en el cual el proceso 0 actuará de *Master*, indicando qué debe ser calculado por cada proceso *Worker*, y enviando la información necesaria para que puedan realizar estos cálculos. La Fig. 2 ilustra el modelo a seguir.

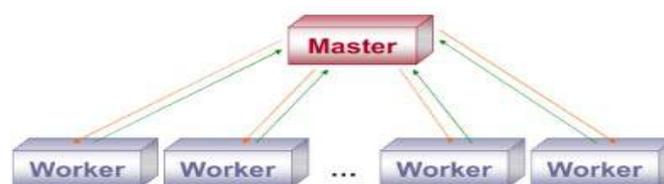


Fig. 2.- Modelo *Master-Worker*

3.2. Algoritmo 1 - Balanceo de carga dinámico

Dado que nuestro objetivo era paralelizar el cálculo de la matriz, se mantuvo como porción secuencial la asignación dinámica y el llenado de matrices. Una vez realizado esto el proceso Máster procede a comenzar la porción paralela del programa enviando a los procesos *Worker* el tamaño de la matriz B y tamaño de las filas de A para que puedan realizar la asignación de espacio para estas en su propio espacio de memoria. Posteriormente se le envía a cada proceso *Worker* la matriz B que es la que utilizaremos para que cada proceso pueda calcular columnas de esta. Ambos envíos se realizan mediante la función ***MPI_Bcast***. Luego se comienza un bucle que envía filas de la matriz A entre los *Worker*. Cada *Worker* que haya terminado de resolver su multiplicación, envía el resultado al Máster con ***MPI_Send*** y la petición de una nueva fila si la hubiese. Finalmente el Máster es el encargado de recopilar la información de los *Worker* y ubicarlos en la matriz resultado.

3.2.1 Balanceo de cargas dinámico

En este primer algoritmo se utiliza un balanceo de cargas dinámico, porque se considera que no todos los nodos son homogéneos por lo tanto el cálculo en cada nodo tomará distintos tiempos, y para tratar de evitar los tiempos ociosos de los nodos, el algoritmo se implementa de manera que los *Workers* le pidan más trabajo al máster una vez que terminan el trabajo previo. La granularidad se mantuvo al nivel de 1 fila de la matriz A y 1 columna matriz B a cada nodo para realizar el cálculo, es considerada una granularidad intermedia, dado que una granularidad gruesa sería pasar 1 fila de la matriz A y todas las columnas de la matriz B a cada nodo. Y una granularidad demasiado fina sería pasar 1 posición de la fila de la matriz A y 1 posición de la columna de la matriz B a cada nodo.[4]

3.3. Algoritmo 2 - Balanceo de carga estático

Al igual que el Algoritmo 1, se mantuvo como porción secuencial la asignación dinámica y el llenado de matrices.

A diferencia del anterior, el *Master* envía tanto la matriz A como la B y la dimensión de las matrices por ***MPI_Bcast***. Cuando hablamos de dimensión nos referimos tanto al número de filas como de columnas, es decir, solo acepta matrices cuadradas. Inmediatamente después del envío el *Máster* comenzará el proceso de recepción de datos junto con ***MPI_recv***, proveniente de cualquier fuente mediante la etiqueta ***MPI_ANY_SOURCE*** y ordenándolos en la matriz Resultante.

Primeramente el *Worker* recibe los datos ya mencionados del Máster. A partir de la cantidad de columnas de la Matriz y el número de proceso del *Worker*, él mismo calcula la columna desde donde debe comenzar el producto y la última para terminar el cálculo. Luego se entra en el bucle que resuelve las multiplicaciones. Cada resultado se envía instantáneamente al *Master* por ***MPI_Send***, con los resultados **y además con la posición en la que debe ubicarse dicho resultado en la matriz Resultado**. Finalmente, al terminar el proceso, el *Worker* libera el espacio que ocuparon los datos recibidos.

3.3.1. Balanceo de carga estático

Ahora nos encontramos con la hipótesis de que todos los nodos son iguales, el único tiempo ocioso a considerar es en la división de las columnas, debido a que si la división de columnas no es exacta respecto al número de nodos, el último nodo se encargará de tomar las columnas faltantes, lo que implica más procesamiento para ese nodo. La granularidad es considerada gruesa, ya que debo enviar las dos matrices de tamaños bastante considerables.[4]

4. Experimentos

El objetivo de la realización de los experimentos es poder observar el rendimiento del procesamiento secuencial comparado al procesamiento paralelo y luego ambos códigos paralelos entre sí. Para ello contamos con un cluster compuesto por 10 PCs con Procesador AMD FX-6300, 16GB de memoria RAM cada uno, que se encuentran conectados mediante Red Gigabit Ethernet 1000 Mbps.

A continuación se plantean una serie de tres experimentos en los que mediremos el tiempo de los programas y a partir de ello se obtendrán el *Speedup* y la respectiva eficiencia. Ver y comparar las tablas Tabla 1-1.1, Tabla 2-2.2 y Tabla 3-3.3

Experimento 1: matriz 100x100

Tiempo de cálculo secuencial: 0.036 segundos

Tabla 1.- Resultados Algoritmo 1 matriz 100x100

Algoritmo 1	2 nodos	4 nodos	6 nodos	8 nodos
Tiempo (en segundos)	0.799	0.456	0.656	0.55
Speedup	0.045	0.08	0.055	0.072
Eficiencia	2.26%	2%	0.91%	0.9%

Tabla 1.1.- Resultados Algoritmo 2 matriz 100x100

Algoritmo 2	2 nodos	4 nodos	6 nodos	8 nodos
Tiempo (en segundos)	0.036	0.029	0.029	0,040
Speedup	0.996	1.235	1.247	0.886
Eficiencia	49.81%	30.88%	20.79%	11.08%

Experimento 2: matriz 1000x1000

Tiempo de cálculo secuencial: 46.517 segundos

Tabla 2. - Resultados Algoritmo 1 matriz 1000x1000

Algoritmo 1	2 nodos	4 nodos	6 nodos	8 nodos
Tiempo (en segundos)	102.529	50.694	44.806	44.513
Speedup	0.453	0.915	1.035	1.042
Eficiencia	22%	22.88%	17.26%	13.03%

Tabla 2.2. - Resultados Algoritmo 2 matriz 1000x1000

Algoritmo 2	2 nodos	4 nodos	6 nodos	8 nodos
Tiempo (en segundos)	42.140	14.368	9.876	7.765
Speedup	1.101	3.237	4.698	5.975
Eficiencia	55.06%	80.93%	78.31%	74.69%

Experimento 3: matriz 2000x2000

Tiempo de cálculo secuencial: 397.323 segundos

Tabla 3. Resultados Algoritmo 1 matriz 2000x2000

Algoritmo 1	2 nodos	4 nodos	6 nodos	8 nodos
Tiempo (en segundos)	543.129	223.768	192.202	183.204
Speedup	0.723	1.787	2.058	2.135
Eficiencia	36.15%	44.67%	34.31%	26.68%

Tabla 3.3. Resultados Algoritmo 2 matriz 2000x2000

Algoritmo 2	2 nodos	4 nodos	6 nodos	8 nodos
Tiempo (en segundos)	390.406	131.454	84.308	62.663
Speedup	1.013	3.010	4.693	6.314
Eficiencia	50.67%	75.25%	78.22%	78.93%

5. Análisis de resultados y conclusiones

Podemos observar que a medida que las matrices crecen de tamaño, tiende a mejorar el *Speedup* y la Eficiencia del Algoritmo 1, es decir que aproximadamente a partir de una matriz de 4000x4000 se notará una eficiencia mayor a 60%. Para llegar a estas conclusiones observar Fig. 3 y Fig. 4. Luego, observando el Algoritmo 2 notamos que tanto el *Speedup* y la Eficiencia son bastante superiores, ver Fig. 5 y Fig. 6, pero hay que recordar que este algoritmo tiene un gran uso de memoria, por lo que al momento de utilizar matrices muy grandes en un almacenamiento limitado, puede llegar a no funcionar, no así como el Algoritmo 1, que si bien puede sufrir de la misma falla, está se dará mucho más adelante. Estas observaciones vienen acompañadas al concepto de escalabilidad, el Algoritmo 1 es mucho más escalable que el Algoritmo 2, es decir mediante un supuesto crecimiento de datos, el Algoritmo 1 tendrá mayor capacidad para manejarlos, lo que también está fuertemente acompañado al uso de balanceo dinámico. Concluyendo, el algoritmo que utilizaremos se verá muy influenciado por la cantidad de nodos y el tamaño de las matrices, además de tener un buen tamaño de memoria disponible.

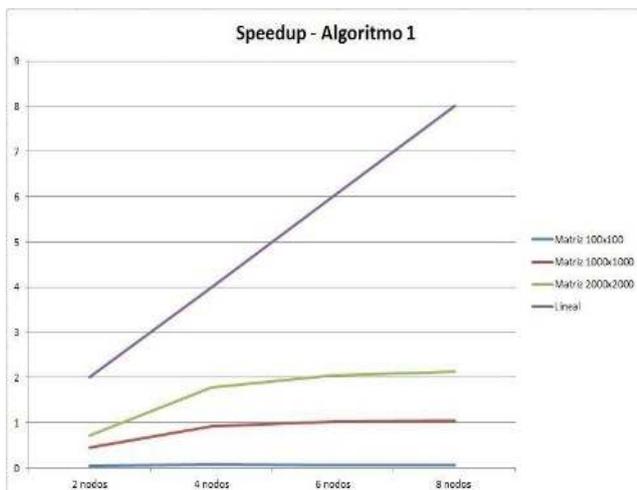


Fig. 3.- Análisis *Speedup* Algoritmo 1

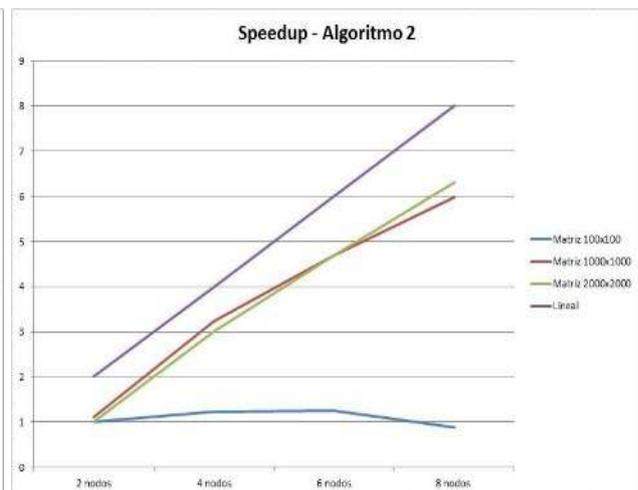


Fig. 4.- Análisis *Speedup* Algoritmo 2

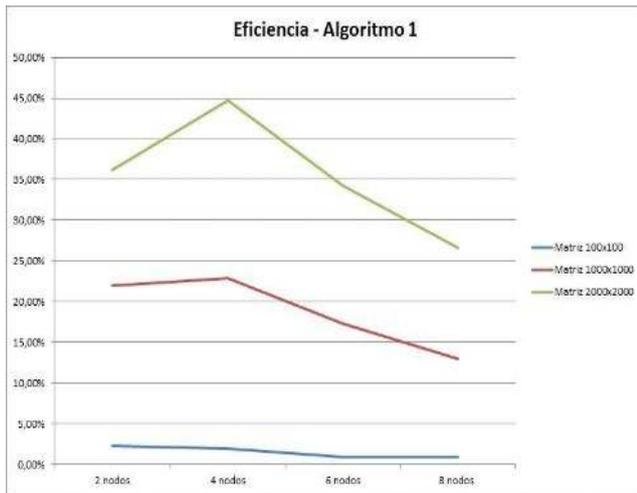


Fig. 5.- Análisis *Speedup* Algoritmo 1

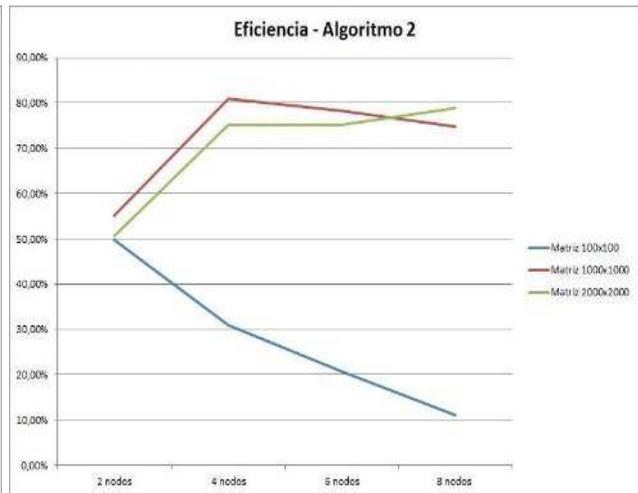


Fig. 6.- Análisis *Speedup* Algoritmo 2

6. Referencias bibliográficas

- [1] Nykamp, Duane. "Multiplying matrices and vectors". Math Insight. https://mathinsight.org/matrix_vector_multiplication Accedida en febrero de 2021.
- [2] Wilkinson, B., Allen, M. (2005) Parallel Programming: Techniques and Applications Using Networked Workstations and Parallel Computers. Pearson Prentice Hall.
- [3] MPI Forum – MPI Documents. <https://www.mpi-forum.org/docs/>. Accedida en febrero de 2021.
- [4] Morrison , Cluster Computing Theory

ANÁLISIS DE LA DEMANDA FUTURA DE AGUA EN LA CUENCA DEL RÍO DIAMANTE: UN ESTUDIO PROSPECTIVO

Autora: Valentina Pallares

Tutora: María L. Biondi

Grupo de Estudios sobre Desarrollo Territorial, Universidad Tecnológica Nacional

Av. Urquiza 314, San Rafael, Mendoza, Argentina.

lbiondi@frsr.utn.edu.ar

Resumen

Garantizar la seguridad hídrica de una región es la base de su desarrollo; en zonas áridas este desafío exige una planificación y gestión integral del agua como bien escaso. Las cuencas hidrográficas ubicadas en el centro oeste de la República Argentina se encuentran amenazadas por una emergencia hídrica sostenida desde hace más de una década. El presente trabajo tiene como objetivo principal prever la demanda hídrica futura posible en un horizonte de 30 años, considerando como área de estudio la cuenca del Río Diamante (Mendoza, Argentina). Para evaluar la evolución de variables de consumo se decide emplear métodos propios de la prospectiva. La metodología aplicada para desarrollar el trabajo se subdividió en dos etapas: fase pre-prospectiva y fase prospectiva. En la fase pre-prospectiva se construyó el diagnóstico de la demanda hídrica de la cuenca, teniendo en cuenta el comportamiento de los actores involucrados y la caracterización de las variables estratégicas. En la fase prospectiva se elaboraron hipótesis de evolución de la demanda hídrica de la cuenca para el horizonte de estudio, a partir de la aplicación del Método Delphi para consultas a expertos. Los primeros resultados del trabajo permiten conocer los posibles escenarios prospectivos de demanda hídrica en la cuenca del Río Diamante con mayor nivel de profundidad e integración, a partir de un enfoque holístico de su evolución al 2050.

Introducción

El agua es un recurso natural único, escaso, insustituible e indispensable para la vida. Su disponibilidad en condiciones adecuadas es lo que posibilita la existencia de los ecosistemas y el desarrollo socioeconómico de las comunidades. Garantizar la seguridad hídrica de una región es la base de su desarrollo. En zonas áridas este desafío exige una planificación y gestión integral del agua como bien escaso (Balairón Pérez L., 2002).

Las cuencas hidrográficas ubicadas en el centro oeste de la República Argentina se encuentran amenazadas por una emergencia hídrica sostenida desde hace una década y las proyecciones climáticas futuras no son alentadoras: disminución de la precipitación nival en Cordillera de Los Andes, retracción generalizada de glaciares y exacerbamiento de los valores extremos de precipitación y temperatura (Bonisegna J., 2014). Al mismo tiempo que la comprensión global sobre el cambio climático ha ido ganando en complejidad se han hecho evidentes nuevas incertidumbres: mientras que los estudios biofísicos del cambio climático van avanzando hacia la reducción de las brechas de desconocimiento, el debate sobre las posibles consecuencias sociales del cambio climático para las sociedades humanas y las maneras de enfrentarlas se encuentra todavía en sus inicios. En este sentido es importante hacer hincapié sobre lo que se ha denominado como “dobles exposiciones” en la medida en la que las vulnerabilidades no serían sólo frente al “cambio climático” sino a un “cambio ambiental global”, ya que estas en realidad se construyen sumando los efectos de naturaleza climática a las vulnerabilidades ya provocadas por reestructuraciones económicas dinamizadas por los procesos de globalización y por la lógica de acumulación capitalista en general (Leichenko R. y O'Brien K., 2008).

Para evaluar el impacto que tiene la disminución de la disponibilidad hídrica, una herramienta valiosa es la construcción del balance hídrico de una cuenca, donde se comparan la oferta y la demanda hídrica en un modelo espacial y temporal, determinándose entonces el grado de cobertura de la demanda y la insatisfacción de la misma. Para poder construir este modelo, debemos entonces conocer también la demanda hídrica futura posible.

Se define a la demanda hídrica como la cantidad de agua necesaria para satisfacer a los usuarios a del recurso en un lugar y en un período de tiempo determinado, asociada a los usos específicos y a un precio dado (WMO, 2012). La demanda hídrica comprende el consumo efectivo de agua para uso doméstico, público y en cadenas productivas (sector primario, secundario y terciario), incluyendo también el agua extraída no consumida, relacionada con las pérdidas y eficiencias. A su vez, se contempla en su concepción el caudal ambiental, entendido como el volumen de agua necesario en términos de calidad, cantidad, duración y estacionalidad para el sostenimiento de los ecosistemas acuáticos y para el desarrollo de las actividades socioeconómicas de los usuarios aguas abajo de la fuente de la cual dependen tales ecosistemas (IDEAM, 2014). La complejidad particular que presenta el estudio de la demanda hídrica es que depende de factores ambientales, económicos, sociales, políticos y culturales. Algunas variables, como las climáticas y demográficas, pueden analizarse a partir de modelos matemáticos. En cambio, para evaluar la evolución de variables de consumo vinculadas a aspectos socioeconómicos, resulta necesario construir escenarios futuros posibles que contemplen las disrupciones que puedan generarse.

Actualmente, el cambio climático plantea para la región centro-oeste argentina escenarios futuros con una insuficiencia hídrica creciente. Según las proyecciones definidas por Rivera *et al.* (2017) y Araneo y Villalba (2015) para el año 2050, los autores mencionados sostienen aspectos como: los ríos de la región cuyana, de régimen nivo-glacial, están fuertemente condicionados por la cantidad de precipitación sólida que se acumula en la cuenca superior; la variabilidad de las nevadas en el tiempo es muy alta, pero su tendencia es a disminuir; los glaciares de la región muestran una retracción generalizada; los modelos de simulación empleados muestran cambios importantes en la precipitación y la temperatura para los escenarios climáticos futuros, que se acentúan notablemente hacia el final del presente siglo; las cuencas más afectadas serán las cuencas ubicadas hacia el sur de la región (cuencas del Río Diamante y Río Atuel). Esto requiere soluciones de base científica y tecnológica para la adaptación de los sistemas de aprovechamiento hídrico, que permitan la sustentabilidad de las áreas vulnerables.

Los antecedentes disponibles permiten conocer las características de la oferta futura en el área de estudio, según distintos escenarios asociados al cambio climático global. Sin embargo, para poder hacer un balance hídrico prospectivo y gestionar el recurso de forma eficiente, es necesario también conocer la posible demanda hídrica futura. El objetivo general de la investigación que se expone es predecir la evolución de la demanda hídrica en la cuenca del Río Diamante, en un horizonte temporal de 30 años. De esta manera, se propone ampliar el conocimiento referido a la evolución de la demanda hídrica en la región, teniendo en cuenta variables demográficas, ambientales, socioeconómicas, culturales y de gobernanza como: el cambio climático, el uso del suelo, el ordenamiento territorial y la matriz productiva de la región.

Metodología

El trabajo que se presenta tiene como área de estudio la cuenca del Río Diamante, localizada al sur de la provincia de Mendoza (Fig. 1). Todo el territorio mendocino se encuentra clasificado como árido y semiárido (Abraham E. M. y Salomón M. A., 2011); es el sistema de aprovechamiento de las aguas de sus ríos lo que permite el establecimiento de ciudades y zonas agrícolas. El desarrollo socioeconómico de la región depende principalmente de la producción agropecuaria, siendo la disponibilidad de riego artificial lo que ha posibilitado la creación de los oasis.

La zona de influencia del Río Diamante abarca una amplia superficie de la provincia de Mendoza y aporta una oferta hídrica superficial media del Río Diamante es de 1151 hm³ (Salomón M. A. *et al.*, 2017). La cuenca respectiva tiene una superficie aproximada de 11.000 km² y el río abastece principalmente al departamento de San Rafael, dotando a 162.000 habitantes, lo que representa más del 89 % de la población del departamento (INDEC, 2011).

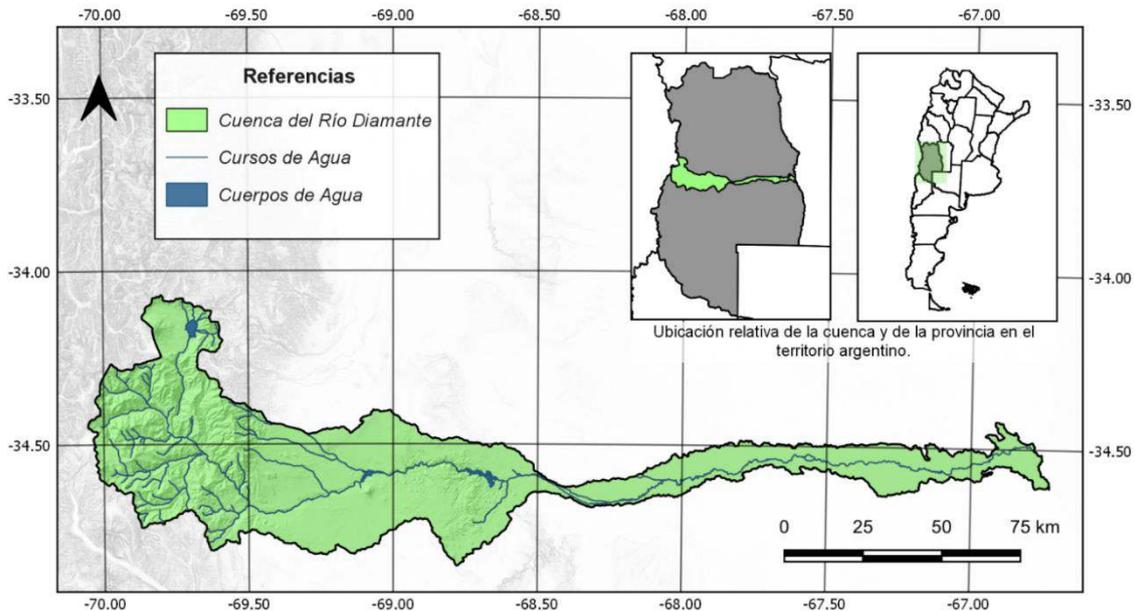


Figura 1: Mapa de ubicación de la cuenca del Río Diamante. Elaboración propia a partir de datos del Instituto Geográfico Nacional Argentino (2020).

Para llevar a cabo el presente trabajo, resulta necesario: identificar y analizar las variables socioeconómicas y ambientales más influyentes en el cambio de la demanda hídrica de la zona; definir en forma cuali-cuantitativa los usos del agua futuribles en la cuenca hidrográfica; explicar los posibles escenarios futuros del recurso hídrico en la cuenca estudiada; y prever estrategias de gestión hídrica y de planeamiento territorial que permitan alcanzar escenarios deseados.

Como hipótesis principal a validar, se considera que la demanda hídrica de la cuenca del Río Diamante en el año 2050 experimentará un aumento respecto a la situación actual, como consecuencia de procesos globales y regionales (cambio climático, aumento en la demanda de alimentos y energía, mayor demanda de productos industriales y minerales).

La metodología aplicada para desarrollar el trabajo se subdividió en dos etapas: fase pre-prospectiva y fase prospectiva. En la fase pre-prospectiva se construyó el diagnóstico de la demanda hídrica de la cuenca, teniendo en cuenta el comportamiento de los actores involucrados y la caracterización de las variables estratégicas. En la fase prospectiva se elaboraron hipótesis de evolución de la demanda hídrica de la cuenca para el horizonte de estudio, a partir de la aplicación del Método Delphi para consultas a expertos.

Para identificar y analizar los protagonistas o actores involucrados, se utilizó como herramienta una *Matriz de Estrategias e Identidades* (Fig. 2). El método consiste en una matriz cuadrada, donde las filas y columnas de entrada se completan con cada uno de los protagonistas (Beinstein J., 2016). En los casilleros internos de la matriz, donde se cruzan entre sí los distintos involucrados, aparecen las estrategias, acciones posibles, prejuicios, simpatías o enemistades de un protagonista con respecto a cada uno de los demás; en la diagonal (relación de un protagonista consigo mismo) son descriptas las principales características de cada protagonista, su historia y sus orientaciones hasta llegar a una descripción detallada de su identidad.

Para la determinación de las variables críticas y estratégicas se empleó una *Matriz de Análisis Estructural* (Fig. 2). El procedimiento consiste en la elaboración de una matriz cuadrada donde se cruzan entre sí las variables identificadas (Beinstein J., 2016). Es una matriz de impactos directos en la que se coloca en cada celda 1 si hay impacto significativo de una variable sobre la otra (variable de fila sobre variable de columna) y 0 si no lo hay. La suma de una fila indica la motricidad de una variable (el impacto de esta sobre las demás). La suma de cada columna indica la

dependencia de la variable respecto al resto. De este modo se tiene información útil para definir cuáles son las variables críticas y estratégicas del sistema.

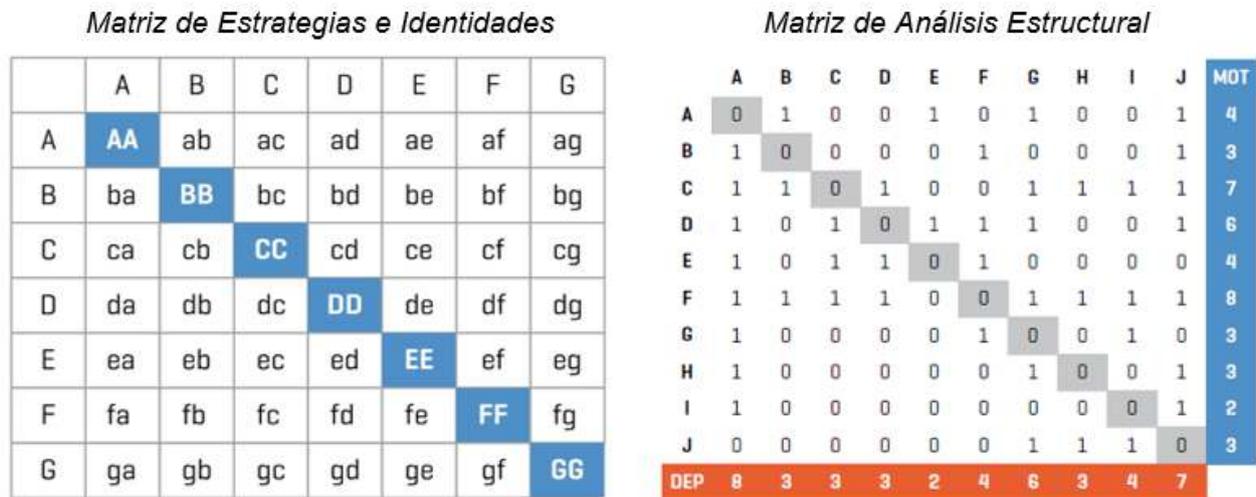


Figura 2: Esquema representativo de las matrices utilizadas.

La previsión de la evolución futura posible del sistema se construye a partir de interrelacionar supuestos. En este caso en particular, para la definición de estos supuestos referidos a la evolución de la demanda hídrica en la cuenca del Río Diamante se decide utilizar, entre otros instrumentos, el *Método Delphi*.

El *Método Delphi* es una técnica estructurada para recolectar sistemáticamente juicios de expertos sobre un problema, procesar la información y, a través de recursos estadísticos, construir un acuerdo general de grupo (García Valdés M. y Suárez Marín M., 2013). Permite la transformación durante la investigación de las apreciaciones individuales de los expertos en un juicio colectivo superior. Este instrumento de recolección de datos es esencialmente un cuestionario, pero combina ciertas características de una escala de opinión. Se compone principalmente de preguntas cerradas, categóricas, de tipo opción múltiple; aunque desde la segunda ronda se plantean las justificaciones a partir de respuestas abiertas. Se incluyen también escalas de ordenación y escalas valorativas. El cuestionario es autoadministrado, es decir que se proporciona directamente a los participantes, quienes lo contestan, sin intermediarios. En este caso el envío se hizo a través de correo electrónico, mediante una plataforma específica para cuestionarios, que permite el anonimato en la respuesta y tiene una interfaz de usuario apropiada.

Por las características propias del *Método Delphi*, la muestra es no probabilística (dirigida); la elección de los expertos a consultarse hizo en función de la toma de decisiones del grupo de investigación, según la consideración de la experiencia y el conocimiento de la persona en el tema. El tamaño de la muestra que se utilizó es de 30 individuos.

El análisis cuantitativo de los datos obtenidos se realizó a partir de la distribución de frecuencias de las categorías de cada variable, datos que sirven como insumo para la construcción de supuestos e hipótesis sobre los futuros posibles de la demanda hídrica en estudio.

Resultados

A partir de la aplicación de los métodos descriptos en el apartado anterior, se han obtenido, como primeras aproximaciones, las siguientes premisas (Tabla 1):

Tabla 1: Resultados obtenidos de los métodos prospectivos.

<i>Resultados de la aplicación metodológica</i>	
Análisis de Protagonistas	El organismo con mayor incidencia y capacidad de acción frente a la evolución de la demanda hídrica de la cuenca de estudio es el Departamento General de Irrigación (organismo público descentralizado que gestiona el recurso hídrico en la provincia de Mendoza, reglamentando y fiscalizando su uso).
	Los usuarios agrícolas del recurso hídrico son el grupo más decisivo respecto a la demanda hídrica de la cuenca, ya que en la actualidad concentran el 96 % del consumo de agua del Río Diamante.
Análisis de Variables Críticas y Estratégicas	Las variables con mayor motricidad directa son la temperatura ambiente y las características de los suelos agroproductivos.
	Las variables con mayor dependencia son el tipo de cultivo y la cobertura vegetal.
	La variable de menor dependencia y con mayor impacto sobre la demanda hídrica de la cuenca es la eficiencia del sistema de riego.
Análisis de la Evolución del Sistema	Los fenómenos globales que tendrán mayor impacto en la evolución de la demanda hídrica de la cuenca del Río Diamante son el incremento en la demanda de alimentos y el cambio climático.
	El uso consuntivo de agua de la cuenca que experimentará mayores modificaciones respecto a la actualidad será el uso ganadero.
	La demanda de uso agrícola de la cuenca incrementará hasta en un 20 % con cambios en los tipos de cultivos.
	El uso industrial puede cambiar sustancialmente si se modifica la legislación respecto a la actividad minera y petrolífera.
	La acción más significativa con relación al recurso hídrico para mejorar la cobertura de la demanda es la optimización de eficiencias en el sistema de riego.

Conclusiones

Los primeros resultados del trabajo permiten formular hipótesis prospectivas de demanda hídrica en la cuenca del Río Diamante con mayor nivel de profundidad e integración de lo conocido hasta el momento, a partir de un enfoque holístico de su evolución al 2050.

Según lo analizado hasta el momento, los cambios esperados reflejan un aumento del consumo de agua en la cuenca respecto a la situación actual. Esto, sumado a la disminución de la oferta hídrica que se sostiene en el tiempo, generará un balance negativo con la consecuente insatisfacción de la demanda y posibles inconvenientes en el sistema de aprovechamiento del Río Diamante.

Será necesario adaptar la infraestructura existente para maximizar las eficiencias externas, flexibilizar el sistema de distribución y optimizar el uso del agua. Esto, combinado con buenas prácticas de gestión hídrica integral, permitirá a la red hidráulica de la cuenca presentar un comportamiento satisfactorio ante las amenazas previstas, contribuyendo de este modo al desarrollo sustentable del territorio.

Referencias

Abraham E. M. y Salomón M. A. (2011). *Capítulo: Experiencias en el combate de la desertificación en Mendoza-Argentina (183–206)*. Desertificação e mudanças climáticas no semiárido brasileiro,

Instituto Nacional do Semiárido, Ministerio de Ciencia, Tecnología de Brasil y Embrapa Semiárido, Campiña Grande.

Araneo, D. y Villalba, R. *Variability in the annual cycle of the Río Atuel streamflows and its relationship with tropospheric circulation*. *Int. J. Climatology* 35, 2948–2967, 2015.

Balairón Pérez, L. *Gestión de recursos hídricos*. Edicions UPC, Barcelona, 2002.

Beinstein, J. *Manual de prospectiva: guía para el diseño e implementación de estudios prospectivos*. Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, Buenos Aires, 2016.

Boniseigna, J. *Impacto del cambio climático en los oasis del oeste argentino*. *Ciencia e Investigación*, 64 (1), 45-58, 2014.

García Valdez M. y Suárez Marín, M. *El método Delphi para la consulta a expertos en la investigación científica*. *Revista Cubana de Salud Pública* 39 (2), 253–267, 2013.

Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM). *Sistema de información del recurso hídrico – demanda*. <http://capacitacion.sirh.ideam.gov.co/homeSIRH/HOME/demanda-n3.html>, 2014.

Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INDEC). *Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010.*, Buenos Aires, 2011.

Leichenko R., O'Brien K. *Environmental Change and Globalization: Double Exposures*. Oxford University Press, Oxford, 2008.

Rivera, J., Peñalba, O., Villalba, R. y Araneo, D. *Spatio-Temporal Patterns of the 2010–2015 Extreme Hydrological Drought across the Central Andes*. *Water* 9, 652–670, 2017.

Salomón, M. A., Pina, J. A., Biondi, R. A., Liseno, F., González, M. R., Lorenzo, F., Atencio, A., y Gomensoro, F. *Balance Hídrico Río Diamante*. Departamento General de Irrigación, Mendoza, 2017.

World Meteorological Organization (WMO). *International glossary of hydrology*, ISBN 978-92-63-03385-8, UNESCO, Ginebra, 2012.

DIAGNÓSTICO INTEGRAL DEL ARBOLADO URBANO EN LA CIUDAD DE SAN RAFAEL (MENDOZA, ARGENTINA)

Autores: María I. Villatoro, Agustina G. Sanchez, Fernando F. Castro

Tutora: María L. Biondi

Grupo de Estudios sobre Desarrollo Territorial, Universidad Tecnológica Nacional

Av. Urquiza 314, San Rafael, Mendoza, Argentina

lbiondi@frsr.utn.edu.ar

Resumen

La importancia del arbolado urbano tiene sus principales fundamentos en los servicios ambientales que aporta a las ciudades, entre los que pueden mencionarse: la regulación de la temperatura y la humedad del entorno, la captación de gases de efecto invernadero, la producción de oxígeno, el amortiguamiento del viento, la mejora paisajística y el aumento de la biodiversidad. La planificación y gestión adecuadas de esta infraestructura verde urbana, tanto arbolado de alineación como espacios verdes, se presentan como acciones indispensables para el aprovechamiento de los beneficios mencionados y para la disminución de problemáticas asociadas al mal estado de los ejemplares, como: interferencia con servicios de energía y agua potable, obstrucción de espacios públicos y desagües pluviales, afectación a propiedades y pérdida de vidas humanas.

En este marco, como instrumento inicial del proceso de planificación, el trabajo expuesto se propone abordar un diagnóstico integral del arbolado urbano, considerando como caso de estudio la ciudad de San Rafael, en la provincia de Mendoza. La metodología de trabajo incluye el estudio de antecedentes, el análisis de la legislación vigente en la temática y el desarrollo de un relevamiento de la infraestructura verde existente en el área de estudio. Para el análisis y procesamiento de los datos, se utiliza como herramienta principal un Sistema de Información Geográfica. Se espera que el producto final del estudio realizado sirva como base en el ordenamiento territorial de la ciudad y pueda ser transferido a los organismos tomadores de decisiones con injerencia en la gestión del arbolado urbano de San Rafael.

Introducción

La infraestructura verde urbana de la Ciudad de San Rafael (Mendoza, Argentina) está conformada por el arbolado público de alineación, las plazas, los parques y los espacios verdes en general, que en conjunto constituyen una red interconectada que conserva funciones y valores de los ecosistemas naturales (Vásquez A., 2016).

El uso de vegetación en las ciudades se ha distinguido por responder a necesidades relacionadas con las características climáticas, socioculturales y económicas de las mismas. Entre sus múltiples beneficios se pueden mencionar: la disminución de la intensidad de las islas de calor, la absorción de gases de efecto invernadero, la reducción de la contaminación del aire, la producción de oxígeno, la proporción de sombra, la regulación de la humedad ambiental, la disminución de ruidos, la atenuación de vientos, la colaboración en la gestión del agua pluvial, la reducción de la erosión de los suelos, el aumento de la biodiversidad y el aporte de atractivo paisajístico al espacio urbano (Unión Europea, 2014).

Sin embargo, una gestión ineficiente del arbolado urbano puede conducir a problemáticas que opaquen las ventajas mencionadas, con consecuencias como: ocultamiento de carteles indicadores, roturas de veredas, obstrucción de desagües, caída de ejemplares, interferencia con otros servicios públicos, afectación a propiedades y pérdida de vidas humanas.

De todo esto, se desprende que la planificación ambiental asociada a la infraestructura verde urbana es un aspecto relevante del desarrollo territorial, con influencia en la sustentabilidad de las ciudades (Martinez F., 2014). Como parte del proceso de planificación resulta necesario efectuar un

diagnóstico de la situación actual del objeto de estudio. En función de lo mencionado, el objetivo del trabajo que se expone es desarrollar un relevamiento del arbolado público (de alineación y de espacios verdes) en la Ciudad de San Rafael. La presente línea de acción conforma una de las etapas del Proyecto de Investigación y Desarrollo MSRENSR0007825 de la Universidad Tecnológica Nacional “Infraestructura verde en la planificación urbana. Estudio de caso: Ciudad de San Rafael”, que surge como respuesta a un requerimiento formal de la Municipalidad de San Rafael.

Vastos antecedentes confirman la importancia de la planificación del bosque urbano. A nivel nacional se observan los planes urbano-ambiental de Posadas y de la Ciudad de Buenos Aires, Mientras que a nivel internacional se encuentran casos en Barcelona, Chile, Ciudad de México y lo declarado en el XI Simposio de la Asociación Internacional de Planificación Urbana y Ambiente. En el plano local, el marco conceptual y legal que encuadra la planificación y la gestión presente de la infraestructura verde urbana se conforma principalmente por:

- *Ley Provincial N° 7874 “Régimen de preservación y control de arbolado público”*: En su Capítulo II determina cuáles especímenes conforman el arbolado público, y expresa que los municipios son las instituciones responsables del mantenimiento de los mismos. Además, en el Capítulo IV, Art. 21 agrega que cada municipio es responsable de elaborar un informe en el que deberá como mínimo especificar el tipo y cantidad de especies, infraestructura, riego, estado de situación individual, por zona o departamento, tanto del patrimonio existente como el que se va a desarrollar.
- *Ordenanza N° 9814 del Honorable Concejo Deliberante de San Rafael*: en el Anexo I detalla el listado de especies que están permitidas plantar, y las que no, además de las condiciones que deben cumplir los ejemplares a plantar. En sus artículos 7 y 8, estipula la uniformidad de especies por cuadra y por calles, y se explica el distanciamiento y la ubicación de la línea de plantación del arbolado público, respectivamente.

En lo referente a antecedentes locales de relevamiento y diagnóstico de la situación actual, por medio de entrevistas con el Director de Ordenamiento Territorial de Municipio, se ha tomado conocimiento de que se han efectuado algunos trabajos previamente, pero no de forma integral ni especializada.

Con esta iniciativa se espera construir una herramienta de diagnóstico en tiempo real, sistematizada y actualizable, para ser transferida a los organismos con injerencia en la toma de decisiones de la temática. Al tener georreferenciados los forestales en conjunto con sus condiciones, será más fácil detectar a tiempo posibles problemáticas asociadas a su estado general. La concreción del trabajo permitirá establecer el punto de partida para diseñar estrategias innovadoras de conservación, mejora, planificación y control de la infraestructura verde urbana en la Ciudad de San Rafael.

Metodología

Para el abordaje del trabajo se ha conformado un equipo multidisciplinario e interinstitucional, en el que se encuentran representados: la Municipalidad de San Rafael, el Museo de Historia Natural de San Rafael, la Dirección de Recursos Naturales de Mendoza, la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Cuyo, la Facultad de Arquitectura de la Universidad de Mendoza y la Facultad Regional San Rafael de la Universidad Tecnológica Nacional.

Se propone alcanzar el objetivo establecido a partir de una metodología con enfoque mixto (cuantitativo), que puede subdividirse en cuatro etapas: etapa de diseño, etapa de apropiación, etapa de ejecución y etapa de análisis.

1. *Etapas de diseño*: engloba el diseño de los instrumentos necesarios para llevar adelante el relevamiento.

2. *Etapa de apropiación:* incluye la capacitación del personal afectado al relevamiento y la socialización de la actividad con la comunidad en espacios de participación ciudadana.
3. *Etapa de ejecución:* conlleva el relevamiento propiamente dicho, esto es, el trabajo de campo realizado por el personal formado, con las herramientas y los instrumentos diseñados.
4. *Etapa de análisis:* implica la interpretación de los datos relevados para la construcción de un diagnóstico integral, a partir de un Sistema de Información Geográfica.

Todas las fases se acompañan en forma transversal con la comunicación de avances y resultados parciales a las instituciones involucradas, colegas y comunidad en general.

Resultados

Hasta el momento, se ha trabajado en el desarrollo de los instrumentos comprendidos en la etapa de diseño (figura 1).



Figura 1. Instrumentos diseñados para desarrollar el diagnóstico.

A continuación, se detallan los avances obtenidos en la concreción de cada uno de estos instrumentos.

- *Guía de especies arbóreas:* se han identificado y caracterizado 50 especies de árboles presentes como parte de la infraestructura verde de la ciudad de San Rafael.
- *Ficha de observación:* se ha efectuado la selección de las variables a relevar, en función del análisis de la información necesaria para determinar el estado de la vegetación urbana (Tabla 1).

Tabla 1: Ficha de tangibles a relevar

N°	Variables	Categorías de Valor		
		Latitud	Longitud	Altitud
1	Ubicación			
2	Especie	(lista desplegable con las 15 especies más usuales)		
3	Altura	menor a 3 m	entre 3 m y 6 m	mayor a 6 m
4	Perímetro del tronco	(valor en cm)		
5	Inclinación del tronco	aprox. 90°	entre 45° y 90°	menor a 45°
6	Estado de la copa	muy bueno	bueno	regular
7	Presencia de plagas	sí	no	observaciones
8	Presencia de nidos	sí	no	observaciones
9	Acequia	permeable	impermeable	no posee
10	Nicho	reglamentario	no reglamentario	no posee

- *Aplicación para terminales Android:* se ha desarrollado una aplicación (software) para uso en teléfonos “inteligentes” y tabletas, que permite al personal que efectúa el relevamiento cargar los datos en campo, los que son volcados de forma inmediata a una base de datos que recopila la información de todos los usuarios. A su vez, valiéndose del GPS del Google Satellite, la aplicación georreferencia el relevamiento del ejemplar con su ubicación en el terreno. El funcionamiento del software fue validado a través de una prueba piloto efectuado en un espacio verde del área de estudio (figura 2), presentando resultados satisfactorios.



Figura 2. Fotografía tomada durante la prueba piloto de la aplicación.

- *Barrido territorial:* se definió como método de relevamiento la sectorización del área de estudio, asignando una zona a cada cuadrilla. El avance se planifica en forma de anillo, comenzando desde el microcentro hacia la periferia. El relevamiento de cada cuadra o espacio verde se iniciará desde su extremo norte u oeste (según corresponda). Las cuadrillas estarán conformadas por 2 relevadores. Se cuenta con aproximadamente 50 personas afectadas a la labor.

Conclusiones

Los resultados obtenidos constituyen un gran paso hacia el cumplimiento del objetivo general planteado ya que proporcionan la información y los medios necesarios para realizar un correcto relevamiento de cada espécimen, ya sea para la identificación y caracterización de cada uno, como para la organización del personal a llevar a cabo dicha tarea.

Las acciones futuras planificadas comprenden las etapas de apropiación, ejecución y análisis anteriormente detalladas. Se espera que la aplicación de la metodología propuesta conduzca a resultados exitosos, que permita ser replicada en territorios similares.

Referencias

Ajuntament de Barcelona. *El Plan del Verde y de la Biodiversidad de Barcelona 2020*. Recuperado de <https://ajuntament.barcelona.cat/ecologiaurbana> (2014).

Cámara de Senadores y Diputados de la Provincia de Mendoza. *Ley Provincial N°7874 "Régimen de Preservación y Control del Arbolado Público de Mendoza"*. Mendoza, Argentina: Digesto Provincial (2008).

Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires. *Plan Urbano Ambiental de la Ciudad de Buenos Aires*. Recuperado de <https://observatorioplanificacion.cepal.org/es/planes> (2002).

Honorable Concejo Deliberante de San Rafael. *Ordenanza N°9814 "Normas que Rigen la Plantación, Erradicación y Mantenimiento del Arbolado Público en el Departamento de San Rafael"*. San Rafael, Argentina: Digesto Municipal (2010).

Martinez, C. F. [et al]. *Incidencia del déficit hídrico en el crecimiento de árboles de uso urbano en ciudades de zonas áridas*. *Interciencia*, 39(12), 890-897 (2014).

Moreno, O. [et al]. *La infraestructura verde como espacio de integración*. XI Simposio de la Asociación Internacional de Planificación Urbana y Ambiente (UPE 11), 1, 148-156. ISBN: 978-950-34-1133-9. URL: <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/53434> (2014).

Municipalidad de Posadas. *Plan Urbano Ambiental Posadas*. Recuperado de <https://posadas.gov.ar/planurbano/plan-urbano-ambiental-posadas> (2012).

Quiroz Benítez, D. E. *Implementación de infraestructura verde como estrategia para la mitigación y adaptación al cambio climático*. Ciudad de México, México: SEDATU (2018).

Unión Europea. *Construir una infraestructura verde para Europa*. ISBN: 978-92-79-39996-1. DOI: 10.2779/2738 (2014).

Vargas, M. A. y Balmaceda N. *Forestación urbana mediante compensación ambiental*. *Centro de Políticas Públicas Universidad Católica de Chile*, 3 (43), 1-12 (2011).

Vásquez, A. E. *Infraestructura verde, servicios ecosistémicos y sus aportes para enfrentar el cambio climático en ciudades*. *Revista de Geografía Norte Grande*, 63, 63-86 (2016).

OBTENCIÓN DE ÁRIDOS POR EXTRACCIÓN DIRECTA EN YACIMIENTOS ALUVIONALES PARA SER USADOS EN MEZCLAS ASFÁLTICAS

Autores: Isaí M. Butynski y Damián E. Bernedo Loria
Tutora: Cecilia J. Soengas
Facultad Regional San Rafael, Universidad Tecnológica Nacional
Av. Urquiza 314 (5600) San Rafael, Mendoza
csoengas@frsr.utn.edu.ar

Resumen

La República Argentina cuenta con casi 37 000 km de caminos pavimentados; estos pueden ser pavimentos rígidos (hormigón) o flexibles (mezcla asfáltica). Indistintamente del tipo de pavimento en la composición, el material predominante es el árido.

El Pliego de Vialidad exige a los áridos gruesos que se utilicen en concreto asfáltico en caliente y que provengan de yacimientos de gravas, que la relación de tamaño de la partícula a triturar debe estar comprendida en un rango dependiendo del tipo de tránsito y la capa (rodamiento o base).

En la provincia de Mendoza la explotación de los yacimientos aluvionales (comúnmente ripieras) deben estar registrados y autorizados por la Dirección de Minería para su explotación, extracción, selección, triturado y molienda.

El presente trabajo tiene como finalidad explorar los yacimientos aluvionales utilizados para obtener áridos que se utilicen en pavimentación en la provincia de Mendoza. En esta primera etapa se focalizará en los yacimientos existentes en el sur provincial ya que, algunos de los integrantes, tienen datos del norte de la provincia.

Hasta el momento se cuenta con el análisis bibliográfico, un mapa cartográfico que necesitaría ser actualizado y la localización de algunas ripieras del sur mendocino.

Palabras claves

Áridos, cantera, agregados, Mendoza, legislación

Introducción

En la actualidad los pavimentos se hacen principalmente con dos tecnologías constructivas, los pavimentos rígidos y los pavimentos flexibles. Los primeros están compuestos por una pasta cementicia (cemento más agua), en ocasiones aditivos, pero principalmente el volumen de esta mezcla es aportado por el agregado, el cual ocupa entre el 60 – 75 % del volumen y entre 70 – 85 % del peso.

Por su parte, los pavimentos flexibles tienen una composición similar, siendo la pasta cementicia el asfalto y sus emulsionantes, el agregado puede ocupar hasta un 95 % de la mezcla.

Tomando como punto de partida lo anterior, es de gran importancia conocer los tipos de agregados y sus propiedades, pudiendo así determinar la calidad de los mismo y la utilidad que tienen en los pavimentos.

En la provincia de Mendoza, estos agregados se obtienen principalmente de yacimientos aluvionales, que se encuentran en el lecho de los distintos ríos, ríos secos y arroyos encontrados en el territorio provincial. Los ríos son de origen nivios, que se forman por la unión de afluentes que descienden de la cordillera.

El objetivo principal que se persigue en este trabajo es determinar la normativa que regula la creación y el funcionamiento de las canteras. También se tienen como objetivos, examinar las condiciones que establece el Pliego de Especificaciones Técnicas Generales de la Dirección Nacional de Vialidad [1] y el procedimiento de las normas IRAM para realizar los ensayos a los agregados. Por último, se plantea la situación actual de las canteras en la provincia.

Geomorfología

Dentro de la provincia se pueden observar tres partes principales de la cordillera de Los Andes como lo muestra la Figura 1.

La *Cordillera Principal* es definida como macizo de sedimentarias jurásicas y cretácicas; y una amplia gama de formaciones ígneas intrusivas y efusivas. Esta cordillera se extiende del norte de la provincia hasta el río Diamante teniendo como características que es elevada y angosta, luego del cauce mencionado se ensancha y disminuye la altura.

La *Cordillera Frontal* es un antiguo macizo prejurásico, penetrada por cuerpos intrusivos neopaleozoicos, formando sierras de rocas magmáticas. Se encuentra al este de la Cordillera Principal y desaparece en las cercanías sur del río Diamante.

La *Precordillera* es un macizo formado por rocas sedimentarias paleozoicas ascendidas durante el Cenozoico. La misma se encuentra desde el norte de la provincia y desaparece al ser atravesada por el río Mendoza [2].

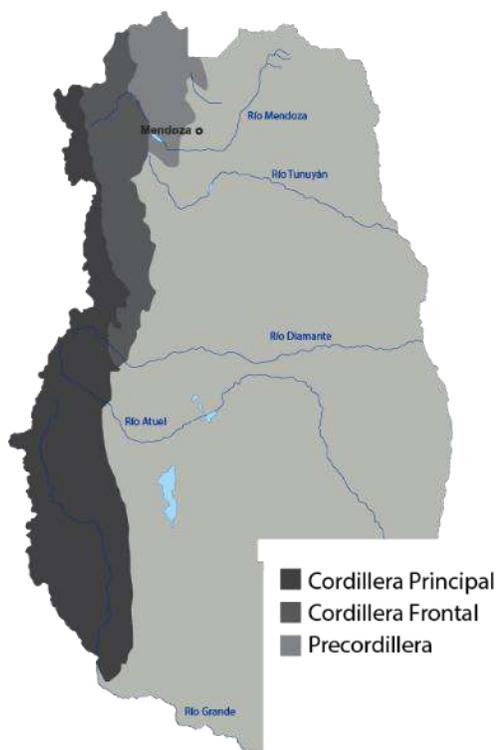


Figura 1: Geomorfología de la provincia de Mendoza

Fuente: Elaboración Propia

Como se observa en las distintas secciones de la cordillera, los macizos rocosos son muy variados, observando rocas tanto ígneas, metamórficas como sedimentarias. Esto conlleva a que las propiedades son tan variadas como tipos de rocas que se pueden encontrar.

De esta cadena montañosa nacen distintos ríos, donde los mismo, generan arrastre de material rocoso. El material se deposita a lo largo del cauce, según la pérdida de energía que tenga el agua de arrastre. Además, cuanto más aumenta la longitud del afluente, se puede observar que los áridos aumentan su forma redondeada y disminuyen en su tamaño, dado que las aristas blandas se desgastan por la fricción que sufren.

El norte de la provincia se emplaza cerca del piedemonte, por otra parte, el sector sur se encuentra en una zona más lejos de la cadena montañosa. Esto puede dar un indicio que los agregados que se puedan encontrar en el norte sean de mayor tamaño que los hallados en el sur.

Extracción

La extracción y explotación de esta materia prima se produce en canteras, denominada en la jerga mendocina como ripieras.

En las canteras se retira el material de los cauces en zonas cercanas a los asentamientos humanos y se utilizan como material para construcciones edilicias, para la construcción de caminos pavimentados, y en ocasión como elemento para estabilizar caminos no pavimentados.

Las canteras pueden ser del tipo permanente o temporal. Las primeras se desarrollan en el tiempo durante varios años, generando un desarrollo ordenado de la explotación. Por su parte, las que son de carácter transitorio, normalmente se establecen para la realización de una obra específica y su vida es el lapso que dura el proyecto al que proporciona la materia prima.

Legislación

Realizando un repaso legal, las canteras de extracción de material pétreo o terroso, según el Código Nacional de Minería [3], se encuentra enmarcado de la tercera categoría, comprendiendo cualquier extracción de material que en general sirve como componente de construcción y ornamento siendo necesaria la adecuación de los proyectos de explotación de este tipo canteras a la reglamentación estipulada, siendo su ente de regulación, la Dirección de Minería.

Como se puede intuir, las canteras de explotación de material pétreo dentro de la provincia, en su mayoría se realiza en los cauces o zonas de control policial de los distintos ríos. Debido a la gran importancia de los recursos hídricos en la provincia, y su impacto tanto a nivel económico como social, existen varias normativas bajo entes de control, como lo son el Departamento General de Irrigación (DGI) o la Dirección de Hidráulica de la provincia de Mendoza. Las normativas se refieren a los cambios en el comportamiento y profundidad de los flujos de agua, quedando prohibido aquellas explotaciones en las cuales estas modificaciones produzcan problemas de estabilidad infraestructural, siendo no solo necesario los permisos de los distintos municipios con jurisdicción del lugar y la Dirección de Minería de la Provincia, sino que a su vez, los permisos del poder de policía de la Dirección de Hidráulica a fin de precisar las distancias desde la explotación respecto a las obras de posible afectación.

Adicionalmente el funcionamiento de proyectos de esta índole, como se mencionó anteriormente, tiene influencias negativas para el medio ambiente en el que se desarrollaran sus actividades, teniendo como requisito una explotación controlada y uso racional del recurso evitando producir consecuencias dañinas para el entorno. De igual importancia son los planes para el momento del cese de las actividades en la cantera, que, según la ley, debe de plantearse desde el primer momento, denominado *plan de remediación* y su incumplimiento traerá como consecuencia multas y pérdidas económicas para la empresa explotadora. [4] y [5]

Actualmente la habilitación de canteras en la provincia de Mendoza queda reglamentada por la Ley Provincial Nº 8 434 [6] en la cual se especifican todas las autorizaciones requeridas para llevar a cabo la exploración, extracción, selección, triturado y molienda de los minerales de tercera categoría, especificando para la obtención de la misma, los siguientes puntos:

- a) Pedido de Inscripción de la Cantera
- b) Obtención de la Habilitación Técnica
 - a. Informe de impacto ambiental
 - b. Plan de manejo fluvial, pluvial, aluvional y de desvíos de cauces y plan de remediación del predio.
- c) Información adicional sobre el proyecto (aspectos técnicos, legales o administrativos)
- d) Permiso de Explotación: Dirección de Minería dará la aprobación o negación del proyecto y su justificación de ser necesaria.

Las condiciones de las explotaciones que se realicen en la provincia deben estar sujetas a controles e inspecciones periódicas, observando el cumplimiento de todas las disposiciones legales, ambientales, de seguridad, salubridad y explotación racional del recurso, siendo realizadas por la Dirección de Minería de la provincia, la cual podrá celebrar acuerdos con organismos e instituciones públicas o privadas con el objeto de llevar a cabo los controles pertinentes.

Desarrollo

La investigación se encuentra en la etapa de la recopilación de canteras en estado de producción. El trabajo se realiza utilizando imágenes satelitales, el cual consiste en recorrer zonas factibles, como lo son ríos, ríos secos o arroyos, para el desarrollo de este tipo de minería. Cuando se observan instalaciones potenciales de canteras, se procede a verificar si la misma se encuentra registrada en la base de datos de la Dirección de Minería o la existencia de una referencia en aplicaciones de georreferenciación (GPS). Luego de la comprobación se procede a indicar su ubicación en un mapa provincial (ver Figura 2). En la siguiente sección se puede apreciar el resultado de lo explicado.

Resultados y avances futuros

En base a lo explicado en las secciones anteriores, a continuación, se observa el mapa de la provincia que refleja las canteras encontradas.

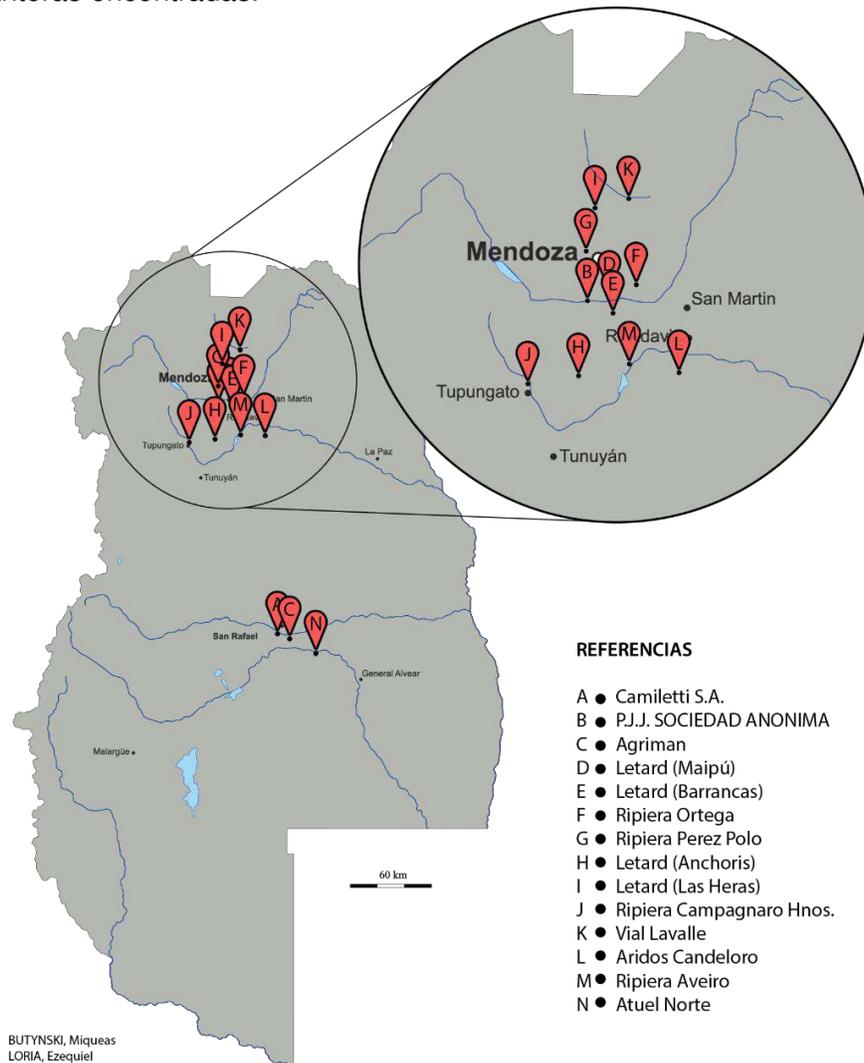


Figura 2: Representación geográfica de las canteras en la provincia de Mendoza

Fuente: Elaboración Propia

Como no se permite observar si las canteras se encuentran en la etapa de funcionamiento o de abandono, el paso siguiente que se plantea realizar es la verificación del estado en que están. Para lograr esto se planea realizar una visita a cada una de las canteras y verificar las condiciones en las que se hallan, tanto en la etapa de su vida, como así también en lo referido a la parte legal y ambiental.

Luego del relevamiento realizado, se propone continuar el proyecto con la obtención de muestras de áridos de algunos de los yacimientos en explotación verificados. Esto con el fin de observar la existencia o no de variaciones entre los agregados de la zona norte con la sur de la provincia. A su vez, se desean conocer las propiedades físico - geológicas y verificar si pueden cumplir las condiciones que propone el Pliego de Especificaciones Técnicas Generales de la Dirección Nacional de Vialidad.

Para llevar a cabo estas acciones se utilizará la Norma IRAM 1 702 – Agregados Gruesos para Uso Vial - “Método de análisis del estado físico de la roca” [7] la cual establece el procedimiento para determinar una clasificación de los agregados, fundando el porcentaje de materiales perjudiciales, deficientes y aptos.

Para esto fija que el muestreo a realizar en una cantera no debe ser menor a 40 kg. En el caso que se obtengan distintas muestras del mismo yacimiento, podrán o no unificarse, según los datos que se quieran obtener. A su vez establece que es necesario realizar un cuarteo para obtener una muestra de 10 kg, sobre la cual se realizará el ensayo granulométrico. Sobre cada una de las fracciones de los distintos tamices se realiza una clasificación según la naturaleza y característica del árido. Para esto se realiza un análisis visual o petrográfico. Además, se efectúa una comprobación de la presencia o no de carbonatos. Con estos ensayos, se determina en porcentaje y peso, la cantidad de material perjudicial, deficiente y apto en cada tamiz.

Como se mencionó anteriormente, el objetivo es verificar si con los materiales que se obtiene en las canteras se puede cumplir con el Pliego de Especificaciones Técnicas Generales – Concretos asfálticos en caliente y semicalientes del tipo denso [1]. El mismo expone en la Tabla N° 4 - Requisitos de los agregados gruesos y Tabla N° 7 – Requisitos de los agregados finos.

En estas tablas se establece que se debe determinar para los agregados: la elongación, índice de lajas, desgaste Los Ángeles, polvo adherido, Micro Deval, análisis del estado físico de la roca, granulometría, absorción, entre otros ensayos.

Por lo tanto, a lo establecido en la norma IRAM 1 702, se plantean sumar todos los ensayos que propone el Pliego, condicionados por las máquinas que se encuentran en los laboratorios donde se ejecutarán los ensayos.

Conclusión

Se puede sintetizar que existen normativas regulatorias, tanto nacionales como provinciales en referencia a la explotación de las canteras. Las nacionales proponen la clasificación en la que encuentra la explotación de rocas pétreas. Por su parte, las leyes provinciales regulan el uso de los yacimientos, el procedimiento a realizar para la habilitación de una cantera y las actividades ambientales a tener en cuenta en el funcionamiento de la misma.

Luego de analizado el Pliego de Especificaciones Técnicas Generales de la Dirección Nacional de Vialidad, estudiada la norma IRAM 1702 e investigado las posibles canteras dentro de la provincia, se concluye que existe la necesidad de realizar un análisis de carácter técnico del material de las distintas canteras con el fin de correlacionar sus propiedades con las exigidas por las diferentes normativas.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Dra. María José Correa por los aportes en el área geológica y a Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado de la Universidad Tecnológica Nacional por el financiamiento del proyecto MATCBLP 8101TC “Valoración Integral Geológico – Vial de Canteras y Yacimientos de Rocas Destinadas a la Obtención de Agregados de Trituración”

Bibliografía

- [1] Pliego de especificaciones técnicas generales para concretos asfálticos en caliente y semicaliente del tipo denso. Edición 2017. Dirección Nacional de Vialidad. Ministerio de Transporte
- [2] Geomorfología de la provincia de Mendoza. Disponible en Internet en: cap. 4 geomorfología de Mendoza (mendoza-conicet.gob.ar) Consultado el 24 de marzo de 2021.
- [3] Código de minería. Texto ordenado por Decreto 456/1 997. Ley Nacional N° 1 919 promulgada el 08/12/1 886 (Argentina)

- [4] Ley Nacional N° 25 688 de 2003. Régimen de gestión ambiental de agua. Ley de Presupuestos mínimos. Publicada en el Boletín Oficial del 03/01/2 003.
- [5] Ley Provincial N° 5 961. Preservación del medioambiente. Promulgada el 25/08/1 992.
- [6] Ley Provincial N° 8 434. Regulación de las actividades comprendidas en la explotación de las canteras. Publicada en el Boletín Oficial el 27/06/2 012.
- [7] Norma IRAM 1 702. Agregados gruesos para uso vial – Método de análisis del estado físico de la roca. Diciembre de 1981. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales

DETERMINACIÓN DE PRESIONES EN SILOS AGRUPADOS

Autores: Paula Farandato ¹, Milagros Turino ¹; Tutores: Héctor D. Mónaco ^{1,2} Hugo.F. Begliardo ^{1,2}

¹Depto. Ingeniería Civil; ²Grupo GIAMNCI; U.T.N. F.R. Rafaela

paula.farandato@gmail.com; milagrosturino@gmail.com; hectordariomonaco@gmail.com

Resumen

La región agrícola donde se encuentra la Facultad Regional Rafaela, ha cambiado su matriz productiva. Favorecida por el desarrollo de cultivos más resistentes a las adversidades climatológicas como así también al ataque de hongos e insectos, la superficie cultivada aumentó considerablemente. Esta mayor producción agrícola demanda una capacidad de almacenaje de granos considerablemente superior a la existente. Este proyecto de investigación se enfoca en la búsqueda de aquellos coeficientes de viento que corresponden a dos silos agrupados, y de esa manera determinar cuáles son los valores reales a utilizar por el proyectista al momento de calcular las solicitaciones externas. Para ello se utilizaron las instalaciones del Túnel de Viento de la Universidad nacional del Nordeste (UNNE). Se construyó un modelo de silos agrupados y se sometieron a ensayos. Los valores obtenidos permiten concluir la importancia de la ubicación de los mismos respecto de los vientos predominantes

Palabras clave: silos, acción del viento, Reglamento CIRSOC 102-2005

Introducción

Los silos de almacenamiento son, en esencia, estructuras verticales formadas por una membrana exterior que oficia de elemento de contención y es también el cuerpo estructural principal. Su destino o uso es para guardar la producción, permitiendo al productor comercializar lo obtenido en el momento más oportuno.

Las solicitaciones a las que está sometido un silo, dependen del tipo de grano y la cantidad acopiada. A estas denominaremos solicitaciones internas. Las solicitaciones externas, dependerán del entorno (viento en su mayor parte). Luego, se tienen las solicitaciones propias de la estructura, como por ejemplo el peso propio.

El momento más frágil de un silo es en su condición de vacío. La membrana estructural de acero no estará sometida a las solicitaciones equilibrantes de tracción, sino que surgirán las tensiones de compresión y el fenómeno de pandeo, que provocarán abolladuras. También tendremos colapsos estructurales como el vuelco, en aquellos casos en que la descomposición de fuerzas es tal que provoca la falla de los cimientos.

El Reglamento Argentino que analiza las solicitaciones de viento es el CIRSOC 102-2005. Esta normativa que contempla el estudio del silo individual, no contempla el análisis de silos agrupados, donde las cargas de viento que surgen cuando estos se encuentran en una disposición de batería son diferentes.

En su gran mayoría, los silos se construyen de acero y poseen una rugosidad en forma de ondas para aumentar el momento de inercia, de tal manera de ofrecer una mejor respuesta a las solicitaciones de compresión.

Las solicitaciones principales en la membrana exterior son de tracción, cuando el silo está lleno, y de compresión cuando el silo está vacío y es sometido a una acción externa debido al viento. Existe también la posibilidad de una acción de compresión cuando se descarga el producto almacenado y no están abiertas las escotillas de compensación de presiones. Ello genera presiones internas negativas y el silo sufre un aplastamiento por la columna atmosférica. No

obstante, este último es de escasa probabilidad.

El viento tiene dirección variable. Según la zona puede ser predominante en uno o varios punto cardinales. La rosa de los vientos, es un elemento que le indica al diseñador la característica del viento en el sector de emplazamiento de la estructura.

El artículo que se presenta permite determinar cuál es la dirección más desfavorable del vector viento permitiendo ubicar las estructuras de la manera más conveniente. En la actualidad, estas estructuras se ubican, generalmente, paralelas a los ejes límites de la propiedad. El sector que ofrece la superficie al viento se denomina barlovento, siendo sotavento el sector que se encuentra por detrás. En barlovento tendremos, entonces, las solicitaciones de compresión que provocan abolladuras debido al fenómeno de pandeo.

Metodología

Para poder determinar las presiones de los silos en disposición en tándem, se recurrió al equipo túnel de viento de capa límite de ciclo abierto de la Universidad Nacional del Nordeste (UNNE) Jacek Gorecki. Este equipo posee un sector de ensayos de 1800 mm x 2400 mm de sección, alcanzando el fluido en el mismo una velocidad superior a los 20 m/s.

Para realizar el ensayo, se recurrió al Reglamento CIRSOC 102-2005 el cual, en su Capítulo 6, Método 3 - Procedimiento del túnel de viento, indica una serie de consideraciones a cumplir.

Los modelos fueron realizados con material rígido a escala. Las medidas del mismo fueron genéricas de este tipo de estructura, ya que no se analizó una estructura existente.

Para analizar la acción del viento en silos en tándem, se materializaron dos modelos. En uno de ellos se colocaron los instrumentos de medición, mientras que el otro ofició de modelo mudo, a los efectos de provocar las perturbaciones deseadas. Este conjunto de modelos, se colocó sobre la mesa giratoria del túnel, para poder analizar la acción del viento en los puntos cardinales correspondientes (Figura 1).



Figura 1: modelos sobre la mesa de ensayo en el túnel de viento Jacek Gorecki (UNNE)

Dentro del modelo que captura los datos, se colocaron, en tres niveles, las tomas de presión en cantidad de 24 transductores Honeywell PC 163, que comunicaban los datos al equipo dispuesto en el exterior, tal como se aprecia en las Figuras 2 y 3.

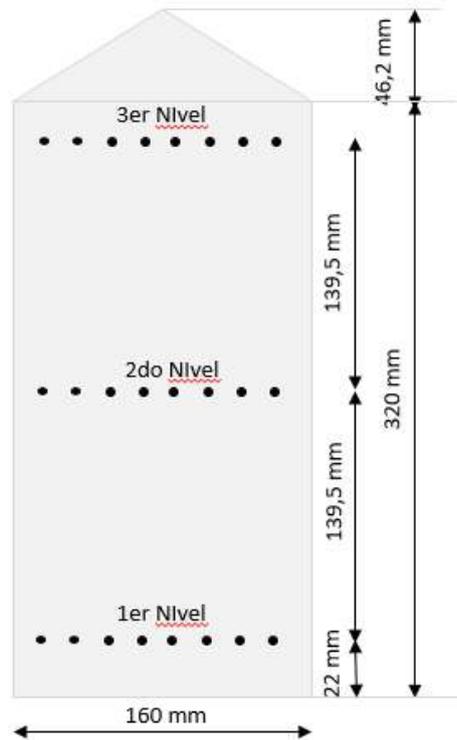


Figura 2: posición en el modelo de las tomas de presión, en tres niveles



Figura 3: salida de tubos de presión para toma de datos (Fuente: Wittwer *et al.*, 2020)

Mediante un piso rugoso dispuesto a barlovento, se logra provocar el perfil de velocidad media, tal como se muestra en la Figura 4 en ordenadas la altura “z” expresada en centímetros y en abscisas la relación de velocidades “U/Uref”. Esta rugosidad genera un perfil de viento que el Reglamento lo ubica en la categoría de Exposición C, tal como es el que generalmente rodea a estas estructuras agrícolas.

Tanto la estructura como el entorno son genéricos, es decir, no se tienen en cuenta aquellas perturbaciones particulares que pudieran ser provocadas por otros elementos tales como la presencia de árboles, viviendas y equipos de laboreo de gran porte ocasionales.

La velocidad media de la cámara, se tomó con un tubo de Pitot ubicado a barlovento del modelo, a la altura máxima del mismo. Este instrumento permitió, además, obtener la presión estática referencial.

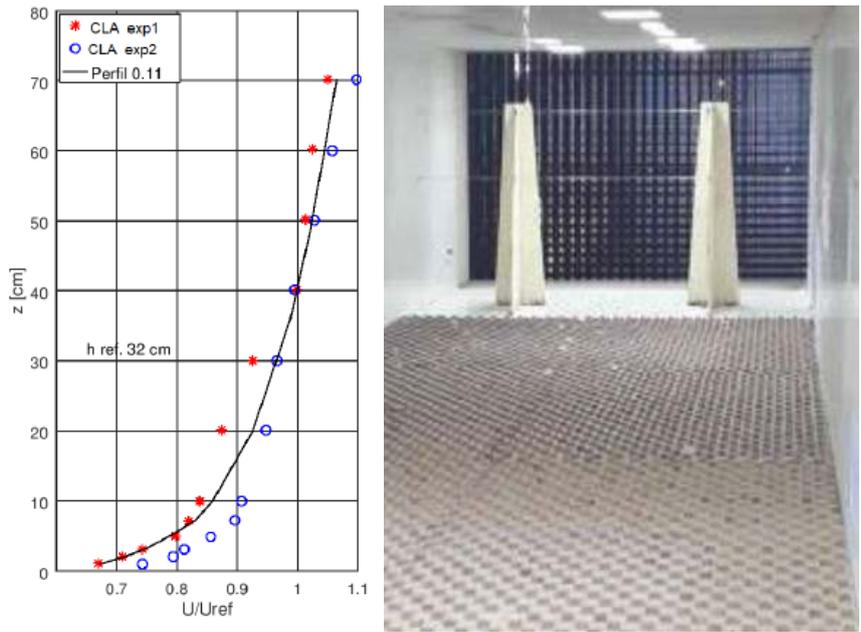


Figura 4: perfil de velocidad de viento en función de la altura z (Fuente: Wittwer *et al.*, 2020)

Resultados obtenidos

Se analizó la separación entre silos igual a 0,15 D, ya que es la separación más común en las baterías de silos. Esta separación permite que operarios transiten entre los cuerpos estructurales, realizando el mantenimiento y operación. Existe otra línea de investigación de este proyecto, que analiza otras separaciones, incluso mayores al diámetro del silo.

La Figura 5 muestra en color negro el silo analizado ubicado a sotavento y en fondo blanco el silo mudo, con la dirección del viento a 0° y a 180° impactando al silo mudo y luego afectando directamente al silo analizado. Se aprecian los coeficientes de presión cuando el silo estudiado se encuentra a sotavento del silo mudo. Se puede observar que el sector en el entorno [20° - 50°] y en [340° - 310°] presenta presiones positivas, es decir viento presionando a la membrana estructural, provocando compresión en dicho sector. Sin embargo, ello ocurre en el tercio medio del silo. En los tercios extremos superior e inferior, la presión es negativa (succión). Es indudable, la acción beneficiosa que produce el silo mudo, que “protege” al silo analizado.

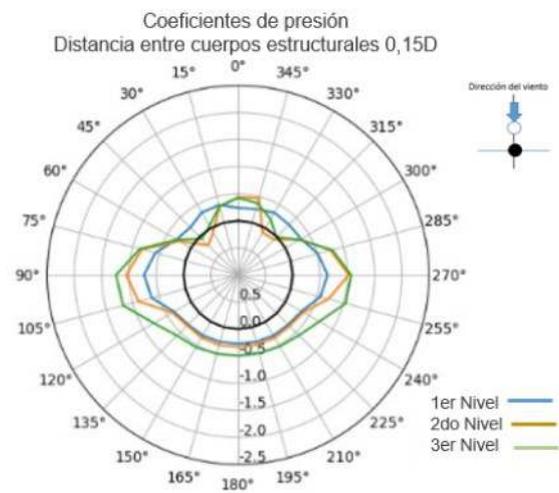


Figura 5: Coeficientes de presión para 0,15D a sotavento (Fuente: Wittwer *et al.*, 2020)

Por otra parte, se tiene como contrapartida, en este caso, que el silo analizado ubicado a barlovento recibe toda la carga del viento, tal como se aprecia en la figura 6, donde las presiones positivas de compresión afectan a toda la altura estructural y con un mismo valor.

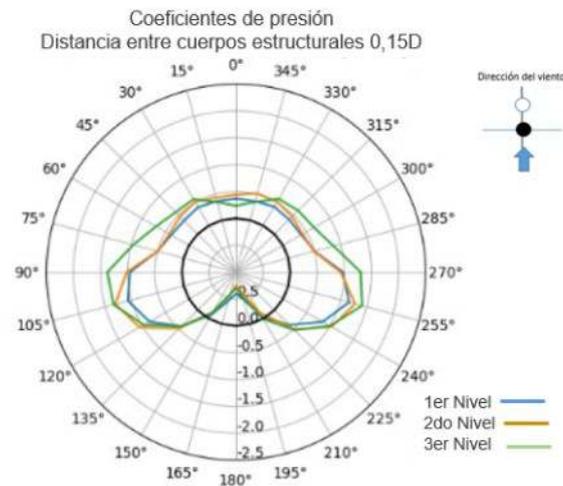


Figura 6: Coeficientes de presión para 0,15D a barlovento (Fuente: Wittwer *et al.*, 2020)

Conclusiones

Las presiones en las paredes de los silos en tándem varían dependiendo cómo se ubiquen respecto a la dirección del viento. Si bien sus valores no difieren de los indicados por el Reglamento, se aprecia que estos aumentan dependiendo de la conformación en planta.

Es importante, entonces, ubicar el equipo de almacenaje vertical, teniendo en cuenta la dirección de viento predominante indicada en la rosa de los vientos.

Para completar el análisis del comportamiento de silos agrupados ante la acción dinámica del viento, y como parte del PID dentro del cual se enmarca este trabajo, se prevé a futuro analizar el comportamiento de baterías de 4, 6 y 8 silos.

Referencias

INTI, 2001. Centro de Investigación de los Reglamentos Nacionales de Seguridad para las Obras Civiles. CIRSOC 102: "Reglamento Argentino de Acción del Viento sobre las Construcciones". Buenos Aires, Argentina.

Marighetti Jorge, Mónaco, Héctor D. Mónaco, Gisela Alvarez y Alvarez, Lezcano Sandra U., Adotti Marcelo, Begliardo, Hugo F. , Nittmann Juan, Simon Luciana, Wittwer Adrián, 2020, Evaluación de fuerzas aerodinámicas globales sobre un silo de acopio mediante ensayos en túnel de viento, *VII Congreso de Ingeniería Mecánica*, San Nicolás, Pcia de Buenos Aires.

Wittwer Adrián R., Mónaco Héctor D., Rodriguez Juan M., Iturri Beatriz, Nittmann Juan , Begliardo Hugo F, Agustín Díaz, De Bortoli, Mario E., 2020, Efectos de interacción aerodinámica en el caso de silos en tándem a través de ensayos en túnel de viento, *VII Congreso de Ingeniería Mecánica*, San Nicolás, Pcia de Buenos Aires.



Trabajos de Estudiantes de Posgrado

EFFECTO DEL SECADO INDUSTRIAL SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA, CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y COMPUESTOS BIOACTIVOS DEL KALE (*BRASSICA OLERACEA* L. VAR. *SABELLICA*)

Nadia Lingiardi^{1,2}, Micaela Galante², María C. Mondino³, María C. Ciappini¹

¹Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario, Argentina.
nadia_lingiardi@hotmail.com

²UNR, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas – CONICET, Argentina.

³UNR, Facultad de Ciencias Agrarias. AER INTA, Argentina.

Resumen

Con el fin de extender la vida útil de los vegetales, la industria alimentaria comenzó a demandar estos productos en forma deshidratada. En el último tiempo, el kale (*Brassica oleracea* L. var. *sabellica*) adquirió una gran popularidad debido a su perfil nutricional. El objetivo fue evaluar el efecto del secado industrial sobre la composición química, capacidad antioxidante, compuestos fenólicos y glucosinolatos del kale. Se empleó el híbrido *Darkibor F1*. No se observaron diferencias significativas en la composición centesimal entre el vegetal fresco y el deshidratado ($p > 0,05$). El contenido de compuestos fenólicos totales fue de 287 ± 7 mg EAG/100 g y la capacidad antioxidante de 177 ± 10 $\mu\text{mol ET/g}$ (DPPH) y de 31 ± 1 $\mu\text{mol ET/g}$ (ABTS). Sin embargo, luego del tratamiento térmico se produjeron pérdidas del 87, 89 y 91% de los fenoles totales y de la capacidad antioxidante medida por DPPH y ABTS, respectivamente ($p < 0,001$). También se observó una variación en el contenido de glucosinolatos ($\Delta\text{Abs} = 0,37 \pm 0,05$; $p < 0,01$). En conclusión, el secado afectó significativamente el contenido de polifenoles, glucosinolatos y la capacidad antioxidante de las muestras de kale. La optimización de los procesos de deshidratación del vegetal, sin incrementar los costos de producción, resulta imprescindible para preservar sus compuestos bioactivos.

Introducción

El creciente interés sobre las implicancias de la alimentación y la actividad física sobre la salud y la calidad de vida, han llevado a la incorporación de nuevos alimentos en la dieta diaria. Las crucíferas se consideran una interesante forma de incorporar diversos nutrientes, como proteínas, fibra y algunos metabolitos secundarios de las plantas (Abellán *et al.*, 2019). Recientemente, el kale (*Brassica oleracea* L. var. *sabellica*), una crucífera del género *Brassica* recibió especial atención por su adecuado perfil nutricional. Según el Centro de Control y Prevención de Enfermedades de los Estados Unidos, el kale ocupa el 15^{to} lugar en un ranking de 47 frutas y verduras consideradas de alto valor nutricional (Di Noia, 2014). Sin embargo, hasta la fecha no se ha encontrado información disponible sobre los atributos nutricionales y compuestos bioactivos del kale producido en Argentina. Además se sabe muy poco sobre los efectos que tienen los distintos métodos de conservación, cocción o procesado industrial sobre algunos vegetales, tales como el kale (Sikoray Bodziarczyk, 2012; Korus, 2013; Armesto *et al.*, 2016 y 2017; Barge, 2017; Wiczorek y Jelen, 2019).

La corta vida útil de los vegetales frescos, debido a su alto contenido de agua, puede incrementarse con la refrigeración. Sin embargo, esta estrategia permite mantener la calidad del producto solo por unos pocos días. Para poder sortear esta limitación, se emplea el proceso de secado como una alternativa (Araújo *et al.*, 2017). El secado convectivo es una de las principales técnicas utilizadas por la industria para deshidratar vegetales; siendo eficiente y de bajo costo (Barret y Lloyd, 2012). La evaluación de los diversos procesos de secado, los tratamientos previos aplicados, la temperatura del aire empleado así como las estrategias posteriores de envasado, son variables importantes a considerar. La elección de dichas condiciones es clave para minimizar las pérdidas de nutrientes y componentes bioactivos del producto, para ofrecer vegetales con una vida útil más prolongada en comparación con el producto fresco (Araújo *et al.*, 2017). El objetivo

del presente estudio fue evaluar el impacto del tratamiento de secado por aire caliente en la composición química, capacidad antioxidante, fenoles totales y glucosinolatos del kale.

Materiales y métodos

Se empleó el híbrido *Darkibor F1* de la empresa *BejoZaden B.V.* Se cosechó en Febrero de 2019 en Santa Fe, Argentina. Se analizaron hojas de kale verde rizado frescas y deshidratadas. El tratamiento térmico consistió en el empleo de secaderos de bandeja con circulación de aire a 90 °C, durante aproximadamente 1 h 15 min.

Se determinó la composición química del kale de acuerdo a los métodos estándar de AOAC, por triplicado, y se expresaron en g/ 100 g de muestra. Se determinó humedad (984.25), cenizas (900.02), proteína (Nx6,25) (920.152), grasa total (2003.05) y fibra dietética total (FDT) (985.29). Los carbohidratos fueron determinados por diferencia.

Los compuestos fenólicos totales (CFT) se estimaron según el método colorimétrico de Folin-Ciocalteu basado en el procedimiento previamente descrito por Arnous *et al.* (2002). Los resultados se compararon con una curva de calibración de ácido gálico, la cual fue lineal entre 0 y 0,8 mg/ml. Los resultados se expresaron como mg de equivalentes de ácido gálico (EAG)/ 100g de muestra. La ecuación de regresión lineal fue:

$$y = 1,042 x + 0,019 (R^2 = 0,991; r = 0,995) \quad (\text{Ecuación 1})$$

La capacidad antioxidante se determinó mediante los métodos de DPPH y ABTS de acuerdo a las técnicas propuestas por Galante *et al.* (2020). Los resultados se expresaron como μmol de equivalentes Trolox/ g de muestra ($\mu\text{mol ET/g}$).

Para determinar la variación del contenido de glucosinolatos (GLS) se empleó la técnica propuesta por Jezek *et al.* (1999) con algunas modificaciones. Los resultados se expresaron como la variación de la absorbancia entre los extractos de kale fresco y deshidratado a 420 nm, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta\text{Abs} = \text{Abs}_{mf} - \text{Abs}_{md} \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde Abs_{mf} es la absorbancia de la muestra de kale fresco menos la absorbancia del blanco, medida a 420 nm. Abs_{md} es la absorbancia del extracto de kale deshidratado menos el blanco, medida 420 nm.

En relación al análisis estadístico, todos los datos se expresaron como media y desvío estándar (DE) de tres repeticiones para cada variable en estudio. Se aplicó un test ANOVA factorial, con un nivel de confianza del 95% y 99% ($p < 0,05$; $p < 0,01$) para analizar diferencias luego del tratamiento. Se empleó del programa estadístico *Minitab 19*.

Resultados y discusión

Composición química: se determinó la composición química proximal del kale fresco y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del kale fresco (base húmeda)

Componente	Muestras de kale fresco	
	Media	DE
Humedad, g/100 g	85,04	$\pm 0,83$
Cenizas, g/100 g	1,60	$\pm 0,08$
Proteínas, g/100 g	3,69	$\pm 0,09$
Grasas, g/100 g	1,04	$\pm 0,03$
FDT, g/100 g	5,75	$\pm 0,35$
Carbohidratos, g/100 g	2,86	$\pm 0,60$

El principal componente de este vegetal es el agua, representando aproximadamente el 85% de su composición. Similares resultados se encontraron en los trabajos de Korus (2014) y Barge

(2017); otros autores hallaron un porcentaje ligeramente inferior (80%) (Emebu y Anyika, 2011). Según USDA (2019), estas cifras ascendieron a 90 g/100 g para el kale fresco. El valor de cenizas resultó cercano a los datos aportados por USDA (1,5 g/100 g), descendiendo a 1,3 g/100 g de muestra para Emebu y Anyika (2011). Análisis realizados por Sikora y Bodziarczyk (2012) mostraron valores más altos para este componente (2,1 g/100 g). Este elevado aporte de cenizas cada 100 g de producto, podría proporcionar un porcentaje significativo de las recomendaciones de varios minerales como calcio, potasio y magnesio, entre otros (Sikora y Bodziarczyk, 2012; Thavarajah *et al.*, 2016). Respecto al contenido de proteínas, se obtuvo un valor de 3,7 g cada 100 g de kale fresco. Para USDA (2019), el valor fue 0,8 g menor; mientras que Sikora y Bodziarczyk (2012) reportaron un contenido de 4,1 g/100 g. Otros estudios realizados en EEUU refirieron aportes que oscilaron entre 1,6 y 5,9 g/100 g (Thavarajah *et al.*, 2016). Esta variabilidad en los resultados podría deberse a las diferentes etapas de la cosecha en que se efectúan las determinaciones. Acikgoz (2011) demostró que los valores más elevados de proteína cruda en kale correspondían a las primeras etapas de cosecha; probablemente debido a una mayor acumulación de formas solubles de nitrógeno en los tejidos más jóvenes. Si se expresa el contenido de proteínas del presente trabajo en base seca (24,7 g/100 g) resulta similar al valor hallado por Acikgoz (2011) en la última etapa de cosecha de este vegetal. El contenido de grasas determinado fue similar a la informada en la base de datos de USDA (2019) para el kale crudo (1,5 g/100 g). Otros investigadores arrojaron cifras menores para este macronutriente (Emebu y Anyika, 2011; Sikora y Bodziarczyk, 2012). El contenido de fibra del kale superó el valor reportado por USDA (2019) para este vegetal (4 g/100 g). Una porción de 100 g de kale podría cubrir entre la cuarta y quinta parte de la ingesta adecuada de fibra para mujeres y hombres, respectivamente. El valor de carbohidratos totales, determinado por diferencia, fue de 2,9 g/100 g, ubicándose en el medio de los hallazgos de Emebu y Anyika (2011) y USDA (2019); siendo 2,4 y 4,4 g/100 g, respectivamente.

Tras el proceso de deshidratación realizado a la hortaliza se produjo una pérdida de agua de un 98%. Los valores de cenizas ($12,9 \pm 0,3$), proteínas ($25,0 \pm 0$), grasas ($7,4 \pm 0,1$), FDT ($36,7 \pm 1,3$) y carbohidratos ($18,0 \pm 1,0$) del vegetal deshidratado no presentaron diferencias significativas con respecto a las muestras frescas (g/100 g de muestra, expresados en base seca; $p > 0,05$).

Contenido de fenoles totales: el contenido de CFT del kale fresco fue 287 mg EAG/100 g. El valor encontrado resulta cercano a las determinaciones realizadas por Barge (2017) en las variedades de kale lisa y rizada. Sikora y Bodziarczyk (2012) reportaron un valor casi duplicado; mientras que Becerra-Moreno *et al.* (2014) mostraron cifras considerablemente más bajas; similares a las observadas por Kaulmann *et al.* (2014). La composición puede variar notablemente entre las diferentes especies y variedades. También dependiendo del método de extracción, técnicas de determinación y cuantificación. La gran variabilidad encontrada en la literatura, respecto a la composición química y componentes bioactivos del kale, podría deberse a los diferentes genotipos y fenotipos analizados (Armesto *et al.*, 2015; Thavarajah *et al.*, 2016) y partes de la planta (Barge, 2017). Asimismo, las características mediambientales, el origen geográfico y las condiciones pre y poscosecha, parecen ser notables factores determinantes de los niveles de compuestos bioactivos en cultivos de kale, con posibles efectos sobre sus atributos sensoriales y de promoción de la salud (Francisco *et al.*, 2017).

El contenido de CFT del kale fresco y deshidratado se muestra en la Tabla 2. Tras el tratamiento térmico aplicado, se observaron diferencias significativas de dichos componentes ($p < 0,01$; $R^2 = 99,88\%$); produciéndose una pérdida del $87 \pm 1\%$ (Figura 1). Para Oliveira *et al.* (2015), la pérdida de fenoles alcanzó valores de 90 a 95% tras el proceso de secado, mientras que Korus (2011) mostró un descenso del 60% en estos compuestos. El descenso de la temperatura del aire del secado produjo una retención del 38% del contenido de fenoles totales (Araújo *et al.*, 2017). La reducción de las temperaturas de secado se correlaciona con menores pérdidas de nutrientes, pero implica mayores tiempos de tratamiento.

Tabla 2. Efecto del aire de secado sobre la actividad antioxidante y los compuestos fenólicos totales del kale (base seca)

Componente	Muestras de kale	
	Fresco (Media ± DE)	Deshidratado (Media ± DE)
DPPH [$\mu\text{mol ET/g}$]	1183±64 ^a	131±8 ^b
ABTS [$\mu\text{mol ET/g}$]	206±9 ^a	18,0±0,3 ^b
CFT [mg EAG/100 g]	1921±45 ^a	250±21 ^b

Media y desvío estándar (DE) de tres mediciones realizadas. Valores en la misma línea seguidos por diferentes letras son significativamente diferentes, $p < 0,001$.

Capacidad antioxidante: la capacidad antioxidante del kale fresco, medida por el método DPPH, fue de 177 $\mu\text{mol ET/g}$ y por ABTS, de 31 $\mu\text{mol ET/g}$ (base fresca), resultando cercano al informado por Sikora y Bodziarczyk (2012) para el mismo vegetal (33,22 $\mu\text{mol ET/g}$). Otros autores refirieron valores que oscilaron entre 21,60 y 42,00 $\mu\text{mol ET/g}$ según las diferentes variedades que analizaron, siendo la *Winterbor* la que mostró mayor capacidad contra el daño oxidativo (Becerra-Moreno *et al.*, 2014). Sin embargo, el proceso de secado condujo a la degradación de otras sustancias naturales sensibles al calor; probablemente debido a las altas temperaturas y/o tiempos de exposición. La capacidad antioxidante se vio modificada, como se muestra en la Tabla 2. Se encontraron diferencias significativas en los valores de DPPH para kale fresco y deshidratado ($p < 0,01$; $R^2 = 99,49\%$), representando esto una pérdida del 89% de dicha capacidad (Figura. 1). El porcentaje de pérdida de la capacidad antioxidante determinada por el método ABTS fue del 91% (Figura 1), siendo estas diferencias significativas ($p < 0,01$; $R^2 = 99,71\%$). Estas notables pérdidas en la capacidad antioxidante tras el proceso de deshidratado podrían deberse a la elevada presencia de vitamina C, altamente termolábil. Esta vitamina fue hallada como uno de los mejores predictores de dicha capacidad en los cultivos del género *Brassica* (Kaulmann *et al.*, 2014). Oliveira *et al.* (2015) refirió, también, pérdidas en la capacidad antioxidante del kale tras el proceso de deshidratación, que oscilaron entre 52 ± 7 y el $70 \pm 4\%$. Otros hallazgos señalaron una reducción en la retención de la actividad antioxidante a medida que la temperatura de secado se incrementaba, probablemente debido a la reacción de oxidación promovida por el aire caliente. Se observaron pérdidas cercanas a un 25%, cuando la temperatura de secado rondaba los 70 °C, descendiendo dicho porcentaje a 8%, cuando las temperaturas eran de 40 °C (Araújo *et al.*, 2017).

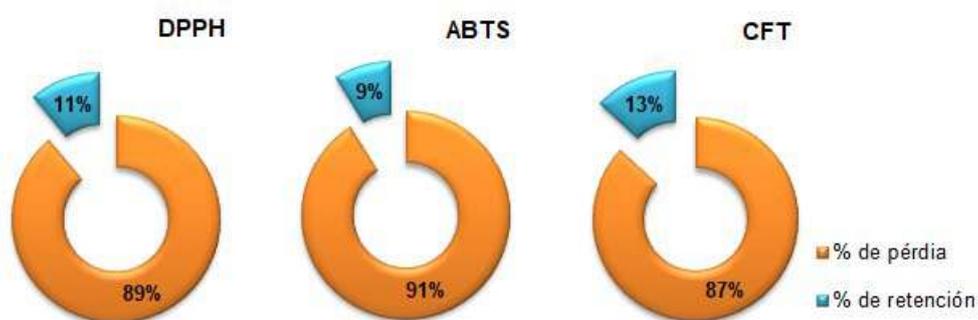


Figura 1. Porcentaje de pérdida de la capacidad antioxidante (DPPH y ABTS) y compuestos fenólicos totales (CFT) luego del proceso de deshidratación.

Glucosinolatos: se observó una disminución significativa en el extracto del kale deshidratado respecto del fresco ($\Delta\text{Abs} = 0,37 \pm 0,05$; $p < 0,01$; $R^2 = 96,4\%$). El porcentaje de pérdida fue de un 66%. Otros trabajos que evaluaron el nivel de estos compuestos en las hojas de kale fresco y luego de su procesamiento térmico, también encontraron una reducción significativamente mayor en aquellas tratadas directamente con aire caliente respecto de las liofilizadas (Korus *et al.*, 2014). Por el contrario, determinaciones realizadas en otras *brassicás* pusieron de manifiesto

concentraciones casi duplicadas en el producto cocido respecto del fresco; hallando, en cambio, una reducción en el contenido de glucosinolatos tras el proceso de congelación. Dichas modificaciones podrían estar vinculadas a la degradación celular producida durante estos procesos, que originaría cambios en la actividad o estabilidad de las enzimas responsables de la hidrólisis de glucosinolatos (Wieczorek y Jelen, 2019).

Conclusiones

No se observaron variaciones significativas en la composición química entre el vegetal fresco y el deshidratado. No obstante, el tratamiento térmico aplicado representó pérdidas significativas en la capacidad antioxidante, en el contenido de fenoles totales y en la presencia de glucosinolatos, respecto del producto fresco. Teniendo en cuenta la importancia que revisten estos compuestos para la salud y nutrición, sería necesario evaluar otras alternativas para la deshidratación de este vegetal, logrando un equilibrio óptimo entre la conservación de la calidad nutricional y los costos productivos inherentes al proceso de secado.

Referencias

- ABELLÁN, A.; DOMÍNGUEZ-PERLES, R.; MORENO, D.A.; GARCÍA-VIGUERA, C. 2019. Sorting out the value of cruciferous sprouts as sources of bioactive compounds for nutrition and health. *Nutrients*.11(2), 1–22.
- ACIKGOZ, F.E. 2011. Mineral, vitamin C and crude protein contents in kale (*Brassica oleraceae* var. *acephala*) at different harvesting stages. *African Journal of Biotechnology*. 10(75), 17170–17174.
- ARAÚJO, A.C.; OLIVEIRA, S.M.; RAMOS, I.N.; BRANDÃO, T.R.S.; MONTEIRO, M.J.; SILVA, C.L.M. 2017. Evaluation of drying and storage conditions on nutritional and sensory properties of dried galega kale (*Brassica oleracea* L. var. *Acephala*). *Journal of Food Quality*. 2017, 1-9. ID 9393482, 2017.
- ARMESTO, J.; CARBALLO, J.; MARTÍNEZ, S. 2015. Physicochemical and phytochemical properties of two phenotypes of Galega kale (*brassica oleracea* var. *acephala* cv. *Galega*). *Journal of Food Biochemistry*. 39(4), 439–448.
- ARMESTO, J.; GÓMEZ-LIMIA, L.; CARBALLO, J.; MARTÍNEZ, S. 2016. Effects of different cooking methods on some chemical and sensory properties of Galega kale. *International Journal of Food Science and Technology*.51(9), 2071–2080.
- ARMESTO, J.; GÓMEZ-LIMIA, L.; CARBALLO, J.; MARTÍNEZ, S. 2017. Impact of vacuum cooking and boiling and refrigerated storage on the quality of galega kale (*Brassica oleracea* var. *acephala* cv. *Galega*). *LWT - Food Science and Technology*. 79, 267–277.
- ARNOUS, A.; MAKRIS, D.P; KEFALAS, P. 2002. Correlation of Pigment and Flavanol Content with Antioxidant Properties in Selected Aged Regional Wines from Greece. *Journal of Food Composition and Analysis*. 15(6), 655–665.
- BARGE, J.A. 2017. Caracterización y optimización de las operaciones de procesado y conservación de la berza gallega *Brassica oleracea* L. var. *acephala* cv. *Galega*). (Tesis doctoral). Universidad de Vigo, España.
- BARRETT, D.M.; LLOYD, B. 2012. Advanced preservation methods and nutrient retention in fruits and vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 92(1), 7–22.
- DI NOIA, J. 2014. Defining powerhouse fruits and vegetables: a nutrient density approach. *Preventing Chronic Disease*. 11: 130390.

- FRANCISCO, M.; TORTOSA, M.; MARTÍNEZ-BALLESTA, M.; VELASCO, P.; GARCÍA-VIGUERA, C.; MORENO, D.A. 2017. Nutritional and phytochemical value of Brassica crops from the agri-food perspective. *Annals of Applied Biology*. 170(2), 273–285.
- GALANTE, M.; DE FLAVIIS, R.; BOERIS, V.; SPELZINI, D. 2020. Effects of the enzymatic hydrolysis treatment on functional and antioxidant properties of quinoa protein acid-induced gels. *LWT - Food Science and Technology*. 118, 108845.
- JEZEK, J.; HAGGETT, B.G.D.; ATKINSON, A.; RAWSON, D.M. 1999. Determination of glucosinolates using their alkaline degradation and reaction with ferricyanide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47(11), 4669–4674.
- KAULMANN, A.; JONVILLE, M.C.; SCHNEIDER, I.J.; HOFFMANN, L.; BOHN, T. 2014. Carotenoids, polyphenols and micronutrient profiles of Brassica oleraceae and plum varieties and their contribution to measures of total antioxidant capacity. *Food Chemistry*. 155, 240–250.
- KORUS, A. 2011. Effect of preliminary processing, method of drying and storage temperature on the level of antioxidants in kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) leaves. *LWT - Food Science and Technology*. 44(8), 1711–1716.
- KORUS, A. 2013. Effect of preliminary and technological treatments on the content of chlorophylls and carotenoids in kale (*brassica oleracea* l. var. *acephala*). *Journal of Food Processing and Preservation*. 37(4), 335–344.
- KORUS, A. 2014. Amino acid retention and protein quality in dried kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*). *Journal of Food Processing and Preservation*. 38(2), 676–683.
- KORUS, A.; SŁUPSKI, J.; GEBECZYŃSKI, P.; BANAŚ, A. 2014. Effect of preliminary processing and method of preservation on the content of glucosinolates in kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) leaves. *LWT - Food Science and Technology*. 59(2P1), 1003–1008.
- OLIVEIRA, S.M.; RAMOS, I.N.; BRANDÃO, T.R.S.; SILVA, C.L.M. 2015. Effect of Air-Drying Temperature on the Quality and Bioactive Characteristics of Dried Galega Kale (*Brassica oleracea* L. var. *Acephala*). *Journal of Food Processing and Preservation*. 39(6), 2485–2496.
- P. K. EMEBU; J. U. ANYIKA. 2011. Vitamin and Antimicrobial Composition of Kale (*Brassica Oleracea*) Grown in Delta, Nigeria. 10(1), 76-79.
- SIKORA, E.; BODZIARCZYK, I. 2012. Kale (*Brassica Oleracea* L. Var. *Acephala*) Raw and Cooked. *Acta Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria*. 11(3), 239–248.
- THAVARAJAH, D.; THAVARAJAH, P.; ABARE, A.; BASNAGALA, S.; LACHER, C.; SMITH, P.; COMBS, G.F. 2016. Mineral micronutrient and prebiotic carbohydrate profiles of USA-grown kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*). *Journal of Food Composition and Analysis*. 52 (2016), 9–15.
- USDA. United States Department of Agriculture. National Nutrient Database for Standard Reference. Basic report: kale raw. Agricultural Research Service. Whashington, D.C. FoodData Central. 2019. (<https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/?query=kale%20raw>).
- WIECZOREK, M.N.; JELEN, H.H. 2019. Volatile compounds of selected raw and cooked Brassica vegetables. *Molecules*. 24(3), 391.

ALGORITMOS DE DIFFIE-HELLMAN Y RSA COMO BASE DE PROTOCOLOS CRIPTOGRAFICOS

Carlos D. Colliard^{1,2}

Tutor: Mg. Stella M. Vaira.

¹Posgrado - Especialización en Ingeniería en Sistemas de Información (UTN FRSF).

²Cátedra de Matemática Discreta, Cátedra de Criptografía – Laboratorio LAPACDa de la Facultad de Ciencia y Tecnología (UADER) – Sede Oro Verde. Provincia de Entre Ríos.

carloscolliard@gmail.com

Resumen

Este trabajo que se presenta forma parte del trabajo final de la Especialización en Ingeniería en Sistemas de Información (UTN – FRSF) y tiene por objetivo ofrecer un panorama general de los protocolos criptográficos basados en los algoritmos de Diffie-Hellman y RSA (Rivest-Shamir-Adleman). La importancia del conocimiento de la criptografía radica en su objeto de aplicación que son los datos, brindar las herramientas necesarias para cifrar, intercambiar claves, firmar, así como brindar integridad a la información que se almacena en los equipos y se trasmite por la red. Con el avance tecnológico, la criptografía se ha convertido en una herramienta esencial para la vida, incluso para la vida cotidiana, desde pagar con una tarjeta bancaria, navegar por internet, hasta realizar operaciones militares, por sólo mencionar algunas aplicaciones. A partir de este trabajo final se obtuvo una descripción de cada uno de los protocolos que utilizan los algoritmos de Diffie-Hellman y RSA, resumida en una tabla la cual permite una comparación cualitativa entre las diferentes características comparables entre sí. Y por último se concluye con la relevancia de la criptografía en el mundo tecnológico moderno gobernado por la información. Información que debe ser confidencial, íntegra y no repudiable, estas características son responsabilidad de los protocolos criptográficos y sus implementaciones.

Palabras Claves: *protocolos criptográficos, seguridad de la información, algoritmos de clave pública.*

Introducción

La criptografía es la ciencia que se encarga del estudio de aspectos matemáticos relacionados con la seguridad en la información y las comunicaciones [1] y [2].

En el marco del proyecto “*Redefinición de algoritmos de encriptación para aprovechar los beneficios de la programación funcional*” del Laboratorio de Análisis, Procesamiento, Almacenamiento y Control de Datos“ LAPACDa” - FCyT - UADER , se desarrolla el Trabajo Final Integrador de la Especialización en Ingeniería en Sistemas de Información (UTN FRSF) titulado “*Protocolos Criptográficos basados en los Algoritmos de Diffie-Hellman y RSA*”.

En el cual se propuso definir estos protocolos criptográficos, describir sus implementaciones en el almacenamiento y transporte de la información haciendo énfasis en sus técnicas de criptografía de clave pública, identificar las diferentes capacidades que brindan en seguridad, limitaciones y por último documentar los códigos de las técnicas y algoritmos criptográficos que estos utilizan, todo ello siguiendo el objetivo de ofrecer un panorama general de los protocolos criptográficos basados en los algoritmos de Diffie-Hellman y RSA, inventado por Ronald Rivest, Adi Shamir y Leonard Adleman, 3 investigadores cuyas iniciales conducen al nombre abreviado RSA.

Metodología

Selección de los algoritmos de clave pública Diffie-Hellman y RSA. Si bien no son los únicos algoritmos de este tipo, han sido los que impulsaron el avance de la criptografía en los últimos 40 años con sus ideas referentes a intercambios de clave, cifrado asimétrico y firma digital.

No obstante su selección no solamente fue debida a lo anteriormente comentado, sino que al día de hoy Diffie-Hellman y RSA siguen vigentes. Manteniéndose seguros a nivel teórico, con sus respectivas adaptaciones e implementaciones en los diferentes protocolos criptográficos son imprescindibles para lograr seguridad en el almacenamiento y transferencia de la información.

Selección de protocolos. Basada en la importancia actual de las diferentes implementaciones de los mismos para los objetivos criptográficos requeridos como lo son el cifrado, intercambio de claves y firma digital utilizando algoritmos basadas en RSA o bien en Diffie-Hellman; este conjunto se terminó acotando a los protocolos TLS (*Transport Layer Security*), SSH (*Secure Shell*), PGP (*Pretty Good Privacy*) y SMIME (*Secure Multipart Internet Mail Extension*).

Protocolos como Kerberos e IPSec no fueron seleccionados por centrarse casi exclusivamente en la criptografía simétrica [3]. Otros protocolos criptográficos que implementaron algoritmos asimétricos no fueron seleccionados por no ser actuales como SET (*Secure Electronic Transaction*) o PEM (*Privacy Enhanced Mail*) [4].

El trabajo en su totalidad, se inició con una introducción a la criptografía, conceptos básicos y clasificación, marcando las diferencias que presenta la criptografía simétrica con respecto a la asimétrica haciendo énfasis en la finalidad de cada una. La criptografía simétrica como instrumento para lograr confidencialidad a través del cifrado del mensaje y la criptografía asimétrica con el fin de realizar un intercambio seguro de claves y la autenticación de las entidades por medio de la firma digital.

También se trataron temas como las funciones hash, que sirven de soporte para la integridad y cifrado de datos, y la infraestructura de clave pública que permite, a través de la utilización de certificados, una buena solución para autenticar entidades que necesitan confiar entre sí.

Se describió el protocolo de intercambio de claves Diffie-Hellman, el protocolo de cifrado RSA y el protocolo de firma digital de RSA.

Estas descripciones sirvieron de introducción al análisis de los protocolos criptográficos SSH (*Secure Shell*), TLS (*Transport Layer Security*), PGP (*Pretty Good Privacy*) y SMIME (*Secure Multipurpose Internet Mail Extensions*), centrándose en los usos más típicos de la criptografía asimétrica: permitir que las entidades puedan intercambiar de manera segura la clave a utilizar y poder verificar a quien pertenece la información suministrada.

Criptografía

Según Shannon, la criptografía es una forma de establecer comunicaciones seguras sobre canales inseguros mediante el uso de una hipótesis adicional: un canal que proporcione la seguridad. Este canal se utiliza básicamente para configurar una clave simétrica autenticada y confidencial [5].

La criptografía se puede dividir en criptografía simétrica y criptografía asimétrica o de clave pública:

Criptografía simétrica: un criptosistema es llamado simétrico si para cada par (e, d) , la clave d es “computacionalmente sencilla” de determinar conociendo solamente e , y similarmente e conociendo d [6]. En la criptografía simétrica se elige una clave secreta K , la cual tiene asociada una regla de cifrado e_k y una regla de descifrado d_k .

Criptografía asimétrica o de clave pública: un criptosistema de clave pública consiste en un conjunto de transformaciones de cifrado $\{E_e\}$ y un conjunto de transformaciones de descifrado $\{D_d\}$. Si para cada par de clave (e, d) , la clave de cifrado e , llamada la clave pública, es disponible

de manera pública, mientras que la clave de descifrado d , llamada la clave privada se mantiene secreta y es distinta a e , de aquí la denominación como asimétrico.

Entre los principales algoritmos asimétricos se pueden mencionar Diffie-Hellman, publicado en el *IEEE Transactions on Information Theory* de 1976 por Whitfield Diffie y Martin Hellman en el artículo *New Directions in Cryptography* y también RSA el cual fue publicado en 1978 en la revista *Communications of the ACM*.

Tanto la criptografía simétrica como asimétrica necesitan en ciertos casos de alguna función que realice un resumen del mensaje o bien un código de integridad que cumpla la tarea de detectar modificaciones en el mensaje, para ello hacen uso de las funciones hash. Una función hash es utilizada para armar una huella (código de verificación) en una cadena de datos, esto permite proteger ante alteraciones de la misma, si la cadena se ve alterada la huella ya no será válida.

Entre los principales algoritmos hash se pueden mencionar los creados por Ronald Rivest como lo son MD4 de 1990 y su mejora MD5 del año 1992. Como así también la familia de algoritmos hash SHA creados por el NIST (*National Institute of Standard and Technology*) a partir de 1995 [7].

Una de las mayores contribuciones de la criptografía de clave pública es la firma digital. En 1991 el NIST realizó el primer estándar para firmas digitales basado en el esquema de RSA denominado DSS (*Digital Signature Standard*), el cual permitía determinar la autenticidad de un mensaje como así también su integridad. Un esquema de firma digital permite a una entidad S que ha establecido una clave pública firmar un mensaje de tal manera que otra entidad que conozca esta clave pueda verificar que el mensaje se originó en S y no ha sido modificado de ninguna manera [8].

Diffie Hellman

Whitfield Diffie y Martin E. Hellman publicaron en 1976 un trabajo [9] en el cual propusieron la primera solución práctica de un protocolo de acuerdo de claves en la cual la seguridad se basaba en la intratabilidad de resolver logaritmos discretos computacionalmente [7].

Procedimiento de intercambio de claves:

Se plantea el escenario en el cual se tiene 2 entidades A y B las cuales no se han encontrado ni intercambiado claves, pero necesitan establecer una clave secreta k para intercambiar mensajes sobre un canal inseguro.

Primero las entidades concuerdan un largo número p primo, un grupo multiplicativo cíclico $G = (Z_p^*, \circ)$ con la operación binaria definida como $\forall a, b \in G \rightarrow a \circ b = a \cdot b \pmod{p}$, y un generador $\alpha \in G$, talque $2 \leq \alpha \leq p-2$ los cuales necesitan permanecer en secreto [7]. Entonces:

1. A elige un $x \in (p-1)$ de forma aleatoria y computa $X \equiv \alpha^x \pmod{p}$, y envía X a B . Manteniendo en secreto x .
2. B elige un $y \in (p-1)$ de forma aleatoria y computa $Y \equiv \alpha^y \pmod{p}$, y envía Y a A . Manteniendo en secreto y .
3. A computa $k \equiv Y^x \equiv (\alpha^y)^x \pmod{p}$.
4. B computa $k \equiv X^y \equiv (\alpha^x)^y \pmod{p}$.

k es la clave secreta compartida generada independientemente por A y B .

RSA

Es un criptosistema de clave pública que ha sido adaptado, generalizado e implementado en varios estándares y el cual fue publicado en 1978 en la revista *Communications of the ACM*. Su seguridad radica en la dificultad de la factorización de números enteros grandes, debido a que no

existe algoritmo conocido que pueda encontrar el producto de los factores primos que lo componen de una forma eficiente.

El algoritmo de RSA se puede dividir en un algoritmo de generación de claves y uno de cifrado de datos [7].

Se asume que la entidad A desea enviar un mensaje a la entidad B .

Procedimiento Generación de clave:

1. B genera 2 números primos grandes de forma aleatoria p y q de similar tamaño, talque $p \neq q$.
2. B computa $n = pq$ y $\varphi(n) = (p-1)(q-1)$, donde a n se lo denomina el modulo.
3. B selecciona un $e \in \mathbb{N}$, talque $1 < e < \varphi(n)$ y el $\text{mcd}(e, \varphi(n)) = 1$, e es denominado el exponente de cifrado.
4. Utilizando el algoritmo de Euclides extendido, B computa el único $d \in \mathbb{N}$ con $1 < d < \varphi(n)$ talque $ed \equiv 1 \pmod{\varphi(n)}$, donde d es denominado el exponente en descifrado y es la clave privada.
5. B publica (n, e) en una base de datos pública y mantiene d, p, q y $\varphi(n)$ privados.

Procedimiento Cifrado de Clave Pública:

- Escenario de cifrado: Se asume que el mensaje en texto plano $m \in M$, convertido en un formato numérico, es menor a n . También que $M = C = Z_n$ y se asume que $\text{mcd}(m, n) = 1$.

1. A obtiene la clave pública (n, e) de B de la base de datos.
2. A cifra m y computa $c \equiv m^e \pmod{n}$ utilizando la exponenciación modular.
3. A envía una conversión a texto de c a B .

- Escenario de descifrado: B recibe c , lo convierte en un formato numérico y utilizando d computa $m \equiv c^d \pmod{n}$.

Procedimiento Esquema de firma digital:

La entidad A firma un mensaje $m \in M$ para que cualquier entidad B pueda verificar la firma de A y recuperar el mensaje m a partir de la firma, siendo $n = pq$, p y q primos distintos, también se cuenta con un par RSA (e, d) que se obtiene vía un algoritmo de generación de claves RSA [6].

- Generación de la firma: Para generar la firma A debe:

1. Calcular $h = h(m)$, donde la función $h()$ aplica un hash sobre el mensaje m .
2. Computar $s \equiv h^d \pmod{n}$
3. El valor s obtenido es la firma de A para el mensaje m .
4. A envía el par (m, s) .

- Verificación: B recibe el par (m, s) y para verificar la firma s de A debe:

1. Obtener la clave pública (n, e) de A .
2. Computar $h \equiv s^e \pmod{n}$, con lo cual obtengo el hash enviado por A .
3. Calcular $h_2 \equiv h(m) \pmod{n}$.
4. Comparar $h = h_2$, si es verdadero se acepta la firma, si es falso se rechaza la firma.

Protocolos

Un protocolo criptográfico es un algoritmo distribuido que describe con precisión las interacciones entre dos o más entidades para lograr ciertos objetivos de seguridad [10].

Día a día la utilización de comunicaciones electrónicas a través de una computadora o un dispositivo móvil forman parte de la rutina normal de una persona: consultas de clima, noticias, redes sociales o home-banking, gestión de correos electrónicos, mensajería instantánea, entre otras.

Además existen otros tipos de comunicaciones que orientan más a un ámbito reducido o pasan desapercibidas, dada su función: gestión de noticias, resolución de nombres de

dominio, virtualización de redes, transferencia de archivos, control de versiones de software, conexiones remotas, actualizaciones de las aplicaciones, por nombras algunas.

Todas estas acciones se realizan a través de programas informáticos. Sea un navegador web, un gestor de correos electrónicos, una aplicación móvil de mensajería instantánea u otro software. Los cuales implementan protocolos para llevar a cabo su tarea como pueden ser HTTP, SMTP, XMPP, FTP, entre otros.

Estos protocolos muchas veces requieren capacidades de seguridad que los exceden, como pueden ser acuerdos de claves, autenticación, cifrado o firma digital. Con el fin de dar soporte a estas características se utilizan protocolos criptográficos con sus correspondientes implementaciones de algoritmos criptográficos de clave pública como Diffie-Hellman y RSA. A continuación se detallan dos de estos tipos de protocolos.

SSH

SSH es un protocolo para sesiones remotas seguras y otros servicios de red sobre una red insegura [11].

Fue desarrollado en 1995 por Tatu Ylonen y originalmente permite el acceso a una computadora en forma segura en sistemas operativos basados en UNIX.

El principio de SSH es implementar seguridad en el canal de comunicación de la sesión del cliente – servidor, como así también ser de fácil uso y no requerir instalación. La contrapartida es que su nivel de seguridad no es tan alto, pero aun así superior a lo que había cuando salió al mercado. La nueva versión es conocida como SSH2, salió en 2006 y utiliza una infraestructura de clave pública para autenticarse en el servidor.

Si bien no se han realizado nuevas versiones de SSH en los últimos años, se han generado documentos actualizados referentes a nuevas funciones o actualización de algoritmos. Entre los más importantes uno referente a RSA [12] y otro a Diffie-Hellman [13].

El protocolo SSH se divide en 3 componentes: protocolo de capa de transporte, protocolo de autenticación de usuarios y protocolo de conexión.

TLS

El objetivo principal de TLS es proporcionar un canal seguro entre dos pares que se comunican; el único requisito del transporte subyacente es un flujo de datos confiable y en orden [14].

Es típicamente usado por los navegadores de internet para comunicarse de una manera segura con los servidores a través de HTTP. También es utilizado por aplicaciones como gestores de e-mail para conectarse con sus servidores y transferencia de archivos mediante FTP.

Denominado originalmente SSL, fue desarrollado por Netscape en 1994 con el fin de mejorar la seguridad de las comunicaciones sobre HTTP. En el año 1999 la *Internet Engineering Task Force* desarrolló TLS, una leve mejora a SSL versión 3.0 lanzada en 1995, el cual se centró en como los números pseudo aleatorios eran generados. En el año 2018 se lanza la RFC8446 la cual actualiza TLS a la versión 1.3 con mejoras de seguridad al cifrado asimétrico, rediseño de intercambio de claves, entre otros.

TLS consiste en dos componentes principales, el protocolo de intercambio (Handshake Protocol) y el protocolo de registro (Record Protocol).

Conclusiones

Como resultado del trabajo se obtuvo una descripción de los protocolos criptográficos basados en RSA y Diffie-Hellman más comúnmente empleados por las aplicaciones actuales.

La criptografía no es una ciencia nueva y tampoco es nueva su aplicación dentro de la computación, dado que la primera computadora se podría considerar realizada con el propósito de romper el cifrado de un código militar durante la segunda guerra mundial.

No obstante se estudió el impacto que tienen estos algoritmos en la tecnología actual. Siendo estos los encargados de dar soporte a los protocolos criptográficos utilizados para brindar seguridad en las comunicaciones, a través de una computadora o dispositivo móvil.

Referencias

- [1] T. Saravanan y S. Venkatesh Kumar, «A Review Paper on Cryptography-Science of Secure,» *International Journal of Computer Science Trends and Technology (IJCST)*, vol. 6, n° 4, 2018.
- [2] A. K. Lenstra y E. R. Verheul, «Selecting Cryptographic Key Sizes,» *Journal of Cryptology*, pp. 255-293, 2001.
- [3] W. Stallings, *Cryptography and Network Security: Principles and Practice*, Seventh ed., Pearson, 2017.
- [4] M. Mogollon, *Cryptography and Security Services: Mechanisms and Applications*, CyberTech Publishing, 2008.
- [5] C. E. Shannon, «Communication theory of secrecy systems,» *Bell System Technical Journal*, vol. 28, pp. 656-715, 1949.
- [6] R. A. Mollin, "An Introduction to Cryptography", Chapman & Hall / CRC Press; 2nd edition, 2007.
- [7] J. P. Aumasson, *Serious Cryptography: A Practical Introduction to Modern Encryption*, No Starch Press, 2017.
- [8] J. Katz y Y. Lindell, *Introduction to Modern Cryptography: Principles and Protocols*, Chapman & Hall / CRC Press, 2007.
- [9] W. Diffie y M. Hellman, «New directions in cryptography,» *IEEE Transactions on Information Theory*, vol. 22, n° 6, pp. 644-654, 1976.
- [10] B. Schoenmakers, *Lecture Notes Cryptographic Protocols*, 1.4 ed., P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven: Department of Mathematics and Computer Science, Technical University of Eindhoven, 2019.
- [11] T. Ylonen y E. C. Lonvick, «RFC 4251: The Secure Shell (SSH) Protocol Architecture,» 2006a. [En línea]. Available: <https://tools.ietf.org/rfc/rfc4251.txt>.
- [12] D. Bider, «RFC8332: Use of RSA Keys with SHA-256 and SHA-512 in the Secure Shell (SSH) Protocol,» 2018. [En línea]. Available: <https://tools.ietf.org/rfc/rfc8332.txt>.
- [13] M. Baushke, «RFC8268: More Modular Exponentiation (MODP) Diffie-Hellman (DH). Key Exchange (KEX) Groups for Secure Shell (SSH),» 2017. [En línea]. Available: <https://tools.ietf.org/rfc/rfc8268.txt>.
- [14] E. Rescorla, «RFC 8446: The Transport Layer Security (TLS) Protocol Version 1.3,» 2018. [En línea]. Available: <https://tools.ietf.org/rfc/rfc8446.txt>.

OXIDACIÓN CATALÍTICA DE ESTIRENO MEDIANTE EL EMPLEO DE ÓXIDOS MIXTOS ALCALINOS

Georgina P. Ortenzi, Liliana B. Pierella y Candelaria Leal Marchena

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – CONICET – UTN-FRC. Av. Cruz Roja Argentina esq. Maestro Marcelo López, Ciudad Universitaria (5000), Córdoba, Argentina.

Resumen

La creciente demanda de procesos químicos conscientes del ambiente ha impulsado a muchos investigadores a desarrollar tecnologías verdaderamente "verdes". En este contexto, y debido a la facilidad de separación, recuperación y reutilización, la oxidación catalítica heterogénea es una vía más aceptable en comparación con sus homólogos homogéneos. De la amplia gama existente de catalizadores utilizados se prepararon mediante el método de citrato una serie de tantalatos alcalinos (LiTaO_3 , NaTaO_3 , KTaO_3). Los materiales se caracterizaron por diferentes técnicas: difracción de rayos X, área superficial, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, entre otras y se evaluaron como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de estireno para la obtención de intermediarios de interés de la industria química. De los resultados obtenidos se observó un aumento de la actividad catalítica en relación con los radios atómicos del catión alcalino, atribuido a la estructura perovskita detectada y la ligera pérdida de cristalinidad que permite mayor movilidad de oxígeno. La mayor conversión de estireno (58,4%) se obtuvo para KTaO_3 utilizándose en al menos seis ciclos de reuso sin pérdida de la actividad catalítica final.

Introducción

La creciente demanda de procesos químicos conscientes del ambiente ha impulsado a muchos investigadores a desarrollar tecnologías verdaderamente "verdes". En este contexto, y debido a la facilidad de separación, recuperación y reutilización, la oxidación catalítica heterogénea es una vía más aceptable en comparación con sus homólogos homogéneos.

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita (ABO_3) son ampliamente aplicados como materiales electrónicos y magnéticos [1]. Actualmente se ha reportado la generación de hidrógeno por reacciones de desdoblamiento del agua y fotodegradación de compuestos orgánicos empleando perovskitas con resultados prometedores [2, 3]. Estas numerosas aplicaciones en reacciones de oxidación se atribuyen a la movilidad del oxígeno y estabilización de metales de transición en estados de oxidación no habituales dentro su estructura [4]. El mecanismo de actividad de los óxidos mixtos con estructuras tipo perovskita está relacionado con su red de octaedro BO_6 compartido que facilita transferencia de electrones y movilidad de oxígeno de red. La sustitución del sitio A por diferentes cationes proporciona propiedades redox, propiedades estructurales, texturales y catalíticas que pueden adaptarse para reacciones de oxidación [5].

La oxidación catalítica de olefinas es un área de creciente interés en la producción de intermediarios de síntesis con aplicación en química fina. El benzaldehído es una molécula empleada para la producción de perfumes, productos farmacéuticos, colorantes, agroquímicos, entre otros [6]. Este puede obtenerse a partir de la oxidación catalítica selectiva de estireno [7].

Dentro de la amplia variedad de materiales catalíticos reportados para la oxidación de estireno [8, 9], se plantea el empleo de óxidos mixtos alcalinos con estructura perovskita, ATaO_3 (A= Li, Na, K), seleccionados debido a sus resultados alentadores en oxidaciones de otro tipo de moléculas orgánicas [10].

Materiales y métodos

Los óxidos mixtos alcalinos, $ATaO_3$ ($A = Li, Na, K$) se prepararon por el método de citrato empleando los correspondientes acetatos alcalinos, peróxido de hidrógeno y ácido cítrico. Una disolución acuosa del acetato alcalino se mezcló a temperatura ambiente con una cantidad de $TaCl_5$ disuelto previamente en H_2O_2 . Se añadió ácido cítrico con agitación constante y la disolución se calentó hasta la formación del gel. Luego se secó a $80^\circ C$ durante 12 h y se calcinó a $700^\circ C$ durante 10 h.

Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD) empleando un difractómetro Rigaku con radiación CuK_α filtrada con Ni ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Las fases se identificaron comparando los patrones con los archivos de referencia en el software EVA. Espectroscopia UV-Visible reflectancia difusa (DRS), utilizando un espectrofotómetro UV-Vis JASCO V650 con esfera integradora y revestimiento interno Spectralon; y área superficial (BET), mediante un equipo TriStar II 3020.

La evaluación catalítica se llevó a cabo en la oxidación de estireno (99,5%, Fluka) con H_2O_2 (30%, Cicarelli) como agente oxidante y acetonitrilo como solvente en un reactor de vidrio. El catalizador se mantuvo en suspensión mediante agitación magnética sumergido en un baño termostatzado equipado con un condensador de reflujo. La temperatura de reacción fue de $60^\circ C$ y la relación molar estireno/ H_2O_2 se seleccionó a los fines de tener un exceso de agente oxidante favoreciendo la oxidación del estireno. Las muestras se filtraron, analizaron y cuantificaron empleando cromatografía gaseosa mediante un Perkin Elmer GC Clarus 500. En la Figura 1 se presentan fotografías de los equipos utilizados.

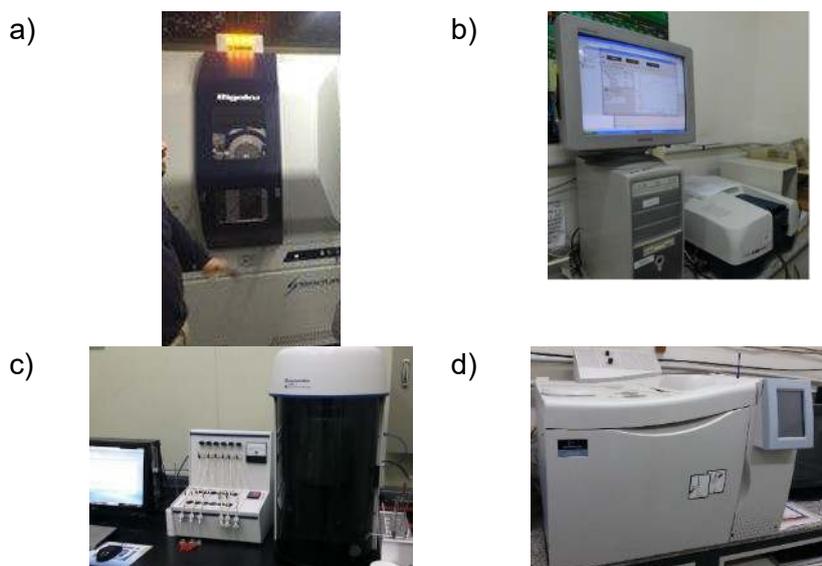


Figura 1. Equipos empleados: a) difractómetro Rigaku, b) espectrofotómetro UV-Vis JASCO V650, c) TriStar II 3020, d) Perkin Elmer GC Clarus 500.

Resultados y discusión

A partir de los patrones de XRD (Figura 2), puede observarse la estructura romboédrica altamente cristalina del $LiTaO_3$ sin fases segregadas; el patrón de XRD del $NaTaO_3$ presenta las líneas características atribuidas a la estructura ortorrómbica, y los picos más pequeños en $2\theta = 29.7^\circ$, 36.48° , 38.68° y 50.98° están asociados a $NaTa_3O_8$ presente como fase segregada [11]. Con respecto al $KTaO_3$ los resultados indican una estructura cúbica con presencia de $K_2Ta_2O_6$ como fase segregada. Los picos a $2\theta = 28^\circ$, 32° y 37.5° se atribuyen a la presencia de K_2CO_3 en menor proporción [12]. De los resultados podemos observar una relación entre el aumento en las fases segregadas, la disminución en la cristalinidad, y el aumento del radio atómico del catión alcalino.

Empleando la ecuación de Scherer se estimó el tamaño del cristal (D_c) para las estructuras y los resultados se enumeran en la Tabla 1. Se observa un aumento en el tamaño del cristal en relación al aumento de los radios de los cationes alcalinos, atribuido al cambio en la estructura cristalina de romboédrica a cúbica [13]. El tamaño del cristal y la estructura de las perovskitas son de gran importancia debido a la relación que existe entre el tipo de estructura y las propiedades físicoquímicas [14].

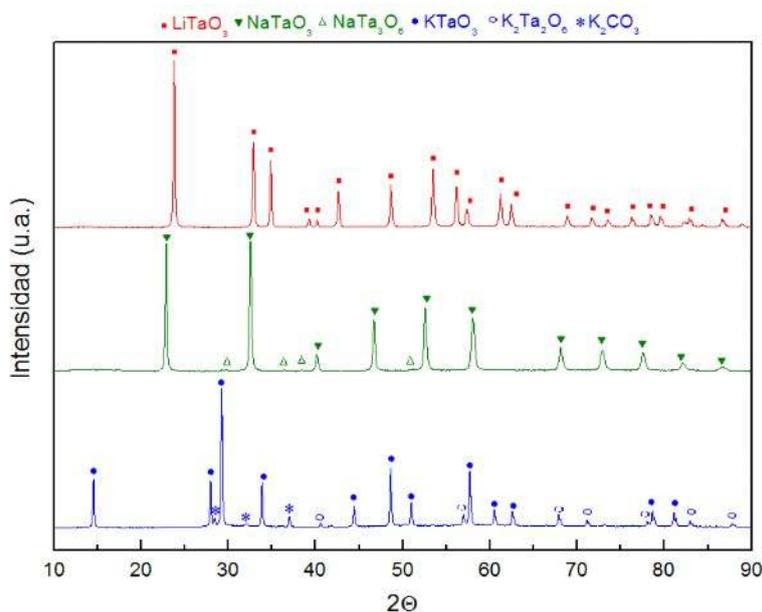


Figura 2. Patrones XRD de LiTaO_3 , NaTaO_3 y KTaO_3 .

En la Figura 3 se presentan los espectros de DRS y se observan resultados similares para los tantalatos alcalinos con algunas diferencias en el máximo de las bandas de absorción. Las bandas a 240 nm (LiTaO_3), 249 nm (NaTaO_3) y 280 nm (KTaO_3) son atribuidas al enlace Ta-O-Ta. Los corrimientos hacia longitudes de onda mayores a medida que aumenta el radio del catión A pueden relacionarse con los ángulos del enlace Ta-O-Ta asociado a las diferentes estructuras cristalinas. En la estructura romboédrica del LiTaO_3 , el enlace Ta-O-Ta forma ángulos de 143° , de 163° en la estructura ortorrómbica del NaTaO_3 [3] y, de 180° en la estructura cúbica simétrica del KTaO_3 [15]. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos mediante XRD.

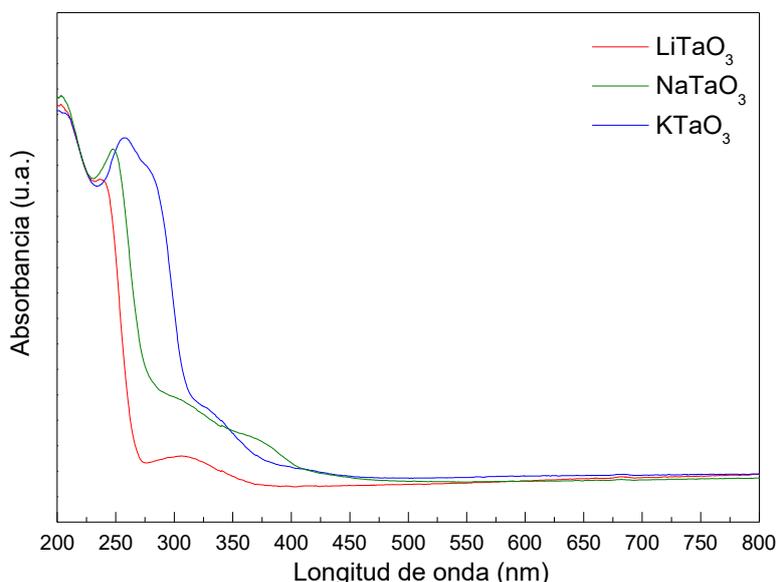


Figura 3. Espectros de DRS UV-Vis de las perovskitas.

Los valores obtenidos de área superficial de los materiales, listados en la Tabla 1 resultaron similares a los reportados en bibliografía para este tipo de estructuras [5]. El área superficial más baja del LiTaO_3 puede correlacionarse con la mayor cristalinidad de la estructura.

Tabla 1. Tamaño de cristal y área superficial de los tantalatos alcalinos.

Catalizador	D_c (nm)	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
LiTaO_3	7.8	4
NaTaO_3	8.0	7
KTaO_3	8.9	8

En relación a la actividad de los materiales, la conversión final de estireno luego de 5h de reacción mostró una correlación de la actividad catalítica con el radio atómico del catión alcalino: LiTaO_3 (18.7%), NaTaO_3 (41.6%) y KTaO_3 (58.4%); con una selectividad hacia benzaldehído > 73% en todos los casos. Para la reacción no catalítica la conversión final fue de sólo 1.4%. Este comportamiento Yang y col. [16] lo atribuyen principalmente al aumento de la densidad de electrones de superficie de los sitios activos que promueven la transferencia de electrones desde el soporte, aumentando la disponibilidad del oxígeno de la red y, por lo tanto aumentando la conversión final obtenida.

Se ha reportado que a mayor cristalinidad de la estructura perovskita, la movilidad del oxígeno disminuye [17]; para reacciones de oxidación es deseable una unión débil del oxígeno con la superficie. Para el caso de NaTaO_3 y KTaO_3 , cuyas áreas superficiales y tamaños de cristales resultaron similares, la diferencia de actividad podría atribuirse a sus diferencias estructurales. Marchelek y col. [15] informaron menor rendimiento catalítico para el KTaO_3 octaédrico en comparación con la estructura cúbica del mismo. Adicionalmente, el menor grado de cristalinidad del KTaO_3 permite mayor movilidad de oxígeno, esencial para las reacciones de oxidación.

La posibilidad de reutilizar un catalizador es un beneficio atractivo de la catálisis heterogénea. El catalizador con mejores resultados en actividad catalítica (KTaO_3) se empleó para evaluar los ciclos de reúsos. Luego de cada reacción el catalizador se separó completamente, se lavó empleando acetonitrilo sucesivas veces y se secó a 60°C durante 24h. La evaluación catalítica se realizó tal como se describe en la sección *Materiales y Métodos*. Luego de seis ciclos de reutilización, la disminución de la actividad catalítica final fue menor a un 5% asignado a la inevitable pérdida de catalizador durante la filtración y/o la lixiviación de algunas fases segregadas no incrustadas en la estructura cristalina. A pesar de esta ligera disminución, los resultados nos permiten confirmar la estabilidad y posibilidad de reutilización del catalizador.

Conclusiones

Se prepararon, caracterizaron y utilizaron óxidos mixtos con estructura perovskita (tantalatos alcalinos) como catalizadores heterogéneos en la oxidación de estireno. Se encontró un aumento en la conversión final de estireno en relación con el aumento de los radios del catión A casi sin diferencias en la selectividad hacia benzaldehído como producto secundario. La mayor actividad catalítica de KTaO_3 se puede atribuir a la menor cristalinidad asociada a mayor movilidad de oxígeno esencial para las reacciones de oxidación, mayor área superficial y la estructura perovskita cúbica. KTaO_3 fue utilizado con éxito como catalizador heterogéneo y reutilizable durante al menos seis ciclos consecutivos de reúso. Este resultado indica el uso potencial de tantalatos alcalinos como catalizadores para oxidaciones en condiciones de reacción suaves.

Referencias

- [1] A. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Materials Research Innovations* 4 (2000) 3–26.
- [2] C.C. Hu, H. Teng, *Applied Catalysis A: General* 331 (2007) 44–50.
- [3] M. Yeh, C. Lin, C. Vu, K. Hsu, S. Lee, W. Li, C. Yen, *Materials Research Bulletin* 90 (2017) 182–187.

- [4] O. Taran, A. Ayusheev, O. Ogorodnikova, I. Prosvirin, L. Isupova, V. Parmon, *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 86–93.
- [5] M. Peña, J.L.G. Fierro, *Chemical Reviews* 101 (2001) 1981–2017.
- [6] A. Patel, S. Pathan, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 732–740.
- [7] M. Nemanashi, R. Meijboom, *Catalysis Letters* 143 (2013) 324–332.
- [8] J. Liu, Z. Wang, P. Jian, R. Jian, *Journal of Colloid and Interface Science* 517 (2018) 144–154.
- [9] V. Chaudhary, Sweta, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 26 (2018) 1300–1306.
- [10] C. Leal Marchena, G. Pecchi, L. Pierella, *Molecular Catalysis* 482 (2020) 110685.
- [11] L. Huang, Q. Chan, B. Zhang, X. Wu, P. Gao, Z. Jiao, Y. Liu, *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 1822–1830.
- [12] J. Iranmanhboob, D. Hill, H. Toghiani, *Applied Surface Science* 185 (2001) 72–78.
- [13] N. Escalona, S. Fuentealba, G. Pecchi, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 253–260.
- [14] Z. Lu, Y. Tang, L. Chang, Y. Li, *Journal of Crystal Growth* 266 (2004) 539–544.
- [15] M. Marchelek, B. Bajorowicz, P. Mazierski, A. Cybula, T. Klimczuk, M. Winiarski, N. Fijałkowska, A. Zaleska, *Catalysis Today* 252 (2014) 47–53.
- [16] K. Yang, Y. Zhang, Y. Li, P. Huang, X. Chen, W. Dai, X. Fu, *Applied Catalysis B: Environmental* 183 (2016) 206–215.
- [17] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General* 245 (2003) 231–244.

ADSORCION DE LISOZIMA SOBRE SUBSTRATOS CARGADOS ELECTRICAMENTE: UN ESTUDIO MEDIANTE SIMULACIONES DE MONTE CARLO

M.Claudina Franchetti^a, Paulo M. Centres^b, M. Pilar Ferraris^c, Mercedes E. Campderrós^c,
Claudio.F. Narambuena^a

^a Grupo Bionanotecnología y Sistemas Complejos. CONICET-UTN-UNSL. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional San Rafael, Argentina.

^b Instituto de Física Aplicada (INFAP). Universidad Nacional de San Luis – CONICET, Argentina. Sico grupo vinculado al INFAP.

^c Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI). Universidad Nacional de San Luis-CONICET, Argentina.

Resumen

Las proteínas juegan un rol clave en organismos biológicos y sistemas enzimáticos. La interacción (adsorción o desorción) de proteínas con sustratos de diversa naturaleza juega un papel fundamental en la purificación, inmovilización, catálisis, en biomedicina, bioquímica, biotecnológica, etc. Comprender este proceso permite diseñar de forma inteligente importantes aplicaciones tecnológicas para áreas médicas, industria farmacéutica, de alimentos, etc. El objetivo general es estudiar y entender la interacción de proteínas con sustratos mediante simulaciones computacionales. Para llevar a cabo este estudio utilizamos un modelo de grano grueso donde se focaliza en las interacciones electrostáticas y equilibrio de ionización de los grupos titulables de la proteína. La adsorción de una molécula de lisozima es estudiada en función del pH, concentración de sal, densidad de carga del sustrato. Mediante la simulación podemos medir la concentración de las especies cerca del sustrato. Los efectos del mecanismo de regulación de la carga, la localización de grupos titulables en la lisozima, así como la distribución y comportamiento de iones alrededor de la interfaz se estudian en detalle. Los resultados preliminares, demuestran que el modelo reproduce exitosamente la conducta de la lisozima.

Palabras Clave: Adsorción; Proteínas; Simulación.

Introducción

Las proteínas juegan un rol clave en la industria alimenticia, farmacéutica y biotecnológica en general, debido a su alto valor nutritivo, su versatilidad para catalizar reacciones químicas (enzimas) y por su función terapéutica. Las proteínas son obtenidas como productos de origen vegetal, animal o de microorganismos después de un proceso de purificación. En aplicaciones tecnológicas a mediana o gran escala es preferible utilizar métodos sencillos y de bajo costo tanto para la purificación como la estabilización de las proteínas. Una de las estrategias más utilizada en este sentido es la inmovilización preferencial de una proteína por adsorción sobre sustratos sólidos, con el fin de separarla del resto de la mezcla (purificación) y/o mejorar su capacidad biocatalítica (en el caso de que las proteínas posean una función enzimática). Comprender en profundidad las variables fisicoquímicas y el mecanismo de interacción entre proteínas y sustratos es el principal objetivo de este trabajo ya que como se ha expuesto en estas líneas es de amplia aplicación.

Metodología

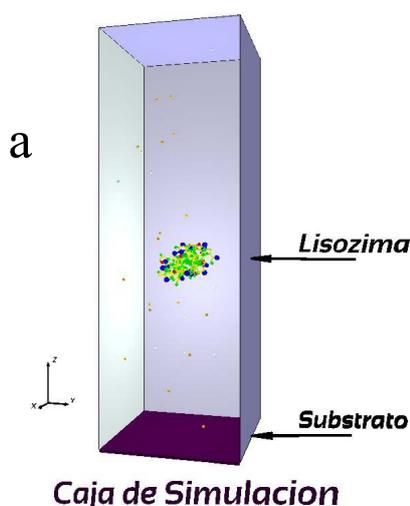


Fig. 1a. Caja de simulación. Superficie con densidad de carga neutra (morada). Modelo de grano grueso de los iones y la proteína en el centro.

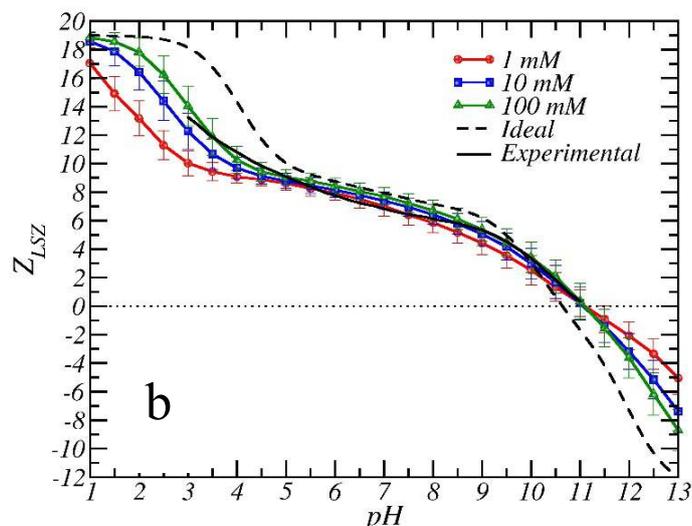


Fig. 1b. Carga eléctrica de Lisozima en función del pH, para una densidad de superficie neutra, a distintas concentraciones de Sal.

En este modelo se representa a la proteína y la sal, con un modelo de grano grueso. Para llevar a cabo la simulación en una caja de simulación (Figura 1) con forma de paralelepípedo de base cuadrada tridimensional de dimensiones $B \times B \times Z$ donde $B \times B$ es la base cuadrada, y altura $Z = 30 \text{ nm}$. El sustrato es modelado como un plano ubicado en la base a $Z = 0$, con una distribución de carga uniformemente distribuida.

La simulación de Monte Carlo o Método de Monte Carlo (MMC) es una técnica basada en mecánica estadística que lleva a cabo un muestreo del espacio de las fases del sistema para obtener valores de cantidades observables que pueden ayudarnos a entender el proceso estudiado.[1] Esta técnica construye una serie de estados (cadena markoviana) que representan los estados más probables en función de las condiciones de la simulación: cantidad y tipo de moléculas de proteínas, pH, concentración de sal, temperatura, etc.

El estado de protonación de los grupos titulables se modificó empleando un procedimiento semi-grancanónico de MC. La expresión matemática para aceptar la protonación es:

$$\min\left(1, e^{-\beta\Delta U \pm (pH - pK_a) \ln 10}\right) \quad (1)$$

Donde el signo - o + corresponde a la protonación o desprotonación respectivamente. Los valores de pK_a vienen dados por la tabla correspondiente a la lisozima:

Tabla 1. El valor de pK_{ai} y cantidad de cada grupo tituable ω_i presente en LSZ.

	<i>Asp</i>	<i>Glu</i>	<i>Cys</i>	<i>Tyr</i>	<i>C - ter</i>	<i>Arg</i>	<i>His</i>	<i>Lys</i>	<i>N - ter</i>
pK_{ai}	4.0	4.4	9.5	9.6	3.8	12.0	6.3	10.4	7.5
ω_i	7	2	0	3	1	11	1	6	1

La carga neta de la proteína en la simulación de Monte Carlo viene dada por la suma de los grupos ácido y básico:

$$Z = - \sum_{i=1}^5 \omega_{i(\theta_i)} + \sum_{i=6}^9 \omega_{i(1-\langle\theta_i\rangle)} \quad (2)$$

Donde θ_i es el promedio conjunto del grado de disociación de los grupos titulables i .

Potenciales de interacción

El potencial electrostático del sistema está compuesto por un total de partículas cargadas N , está modelado por la suma de pares de la interacción coulombica:

$$\frac{U_{elect}}{k_b T} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{u_{ij}(\vec{r}_{ij})}{k_b T} + \sum_{i=1}^N \frac{u_{iS}(r_i^z)}{k_b T} \quad (3)$$

donde la carga q_i de la partícula se puede expresar por $q_i = ez_i$, e es la carga elemental y z_i la valencia. La distancia entre partículas viene dada por $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ y l_B es la longitud de Bjerrum representada por

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\epsilon_r k_b T} \quad (4)$$

siendo $e = 1.60217657 \times 10^{-19} C$ carga del elemental, ϵ_0 la constante dieléctrica de vacío. La interacción electrostática entre par de partículas cargadas:

$$\frac{u_{ij}(\vec{r}_{ij})}{k_b T} = l_B \frac{z_i z_j}{r_{ij}}, r_{ij} > \frac{d_i + d_j}{2} \quad (5)$$

La energía electrostática potencial entre la partícula cargada i (podría ser un grupo cargado o un ión pequeño) y la superficie cargada $u_{iS}(r_i^z)$ tiene dos contribuciones, definidas por:

$$\frac{u_{iS}(r_i^z)}{k_b T} = -2\pi l_B \sigma_S q_i r_i^z, \text{ si } \frac{d_i}{2} < r_i^z < L - \frac{d_i}{2} \quad (6)$$

Se ha representado una única proteína de lisozima utilizando el modelo de grano grueso. El sistema fue simulado con el método de Monte Carlo. [3]

Resultados

En la Fig.1B se observan distintas curvas de la carga neta de la proteína como una función del pH para distintas concentraciones de sal 1, 10 y 100 mM representadas por símbolos. En línea discontinua se representa la curva de titulación ideal. Además, se grafica la curva obtenida experimentalmente a una concentración de sal equivalente a 50mM [1] Podemos observar que los perfiles obtenidos con la simulación de Monte Carlo tienen un excelente acuerdo con los resultados experimentales. El valor del punto isoeléctrico de la lisozima es estimado en $pI \approx 11$. Es decir, a valores de pH menores al pI , la proteína tiene carga positiva en solución.

En la figura 2 se muestra el valor de la adsorción de la lisozima sobre sustratos cargados eléctricamente como una función del pH para distintas concentraciones de sal agregada. La adsorción sobre una superficie cargada positivamente se muestra en la figura 2A, donde se puede observar la adsorción una concentración de sal de 1 mM con representada con círculos llenos verdes.

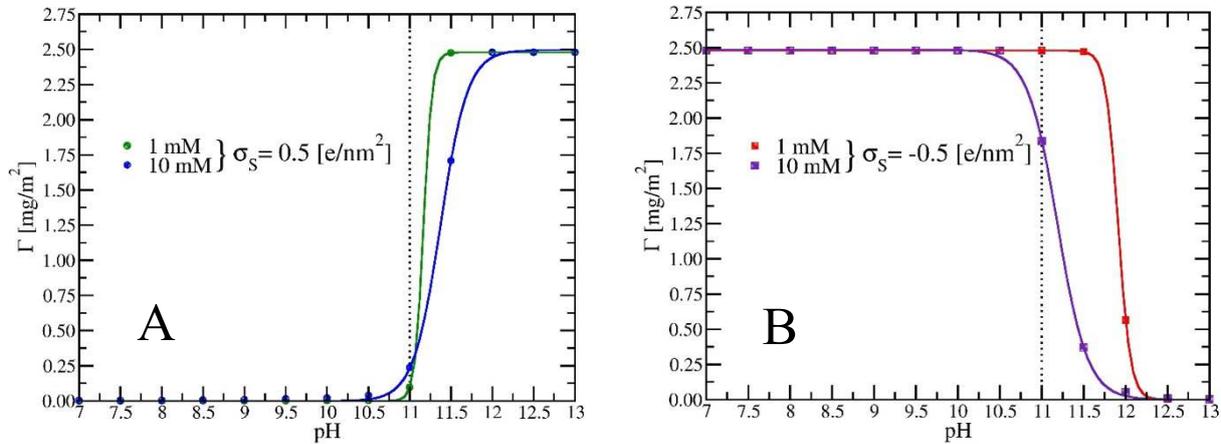


Fig. 2. Adsorción de lisozima como una función del pH sobre un sustrato cargado A) positivamente; B) negativamente.

A su vez, los círculos azules representan la adsorción a una concentración de sal de 10 mM. Podemos observar que en ambos perfiles la adsorción toma valores significativos a valores de pH mayores que el punto isoeléctrico de la lisozima. Donde la proteína tiene una carga neta negativa y por lo tanto tiene una atracción electrostática por el sustrato cargado positivamente. A medida que la concentración de sal aumenta se puede notar que la cantidad adsorbida es menor. Esto se debe a que la sal apantalla las interacciones electrostáticas entre el sustrato y la proteína.

En la figura 2b análogamente se observan las curvas en una línea roja para 1 mM y violeta para 10mM con cuadrados ambas para la adsorción de la lisozima sobre un sustrato cargado negativamente. Podemos observar que la proteína se adsorbe significativamente cuando el pH de la solución es mayor al pI de la proteína cuando la concentración de sal es 1 mM. Esta conducta es cualitativamente diferente al caso de la adsorción sobre un sustrato positivo. Para entender esta podemos estimar la carga neta de la proteína en estos casos.

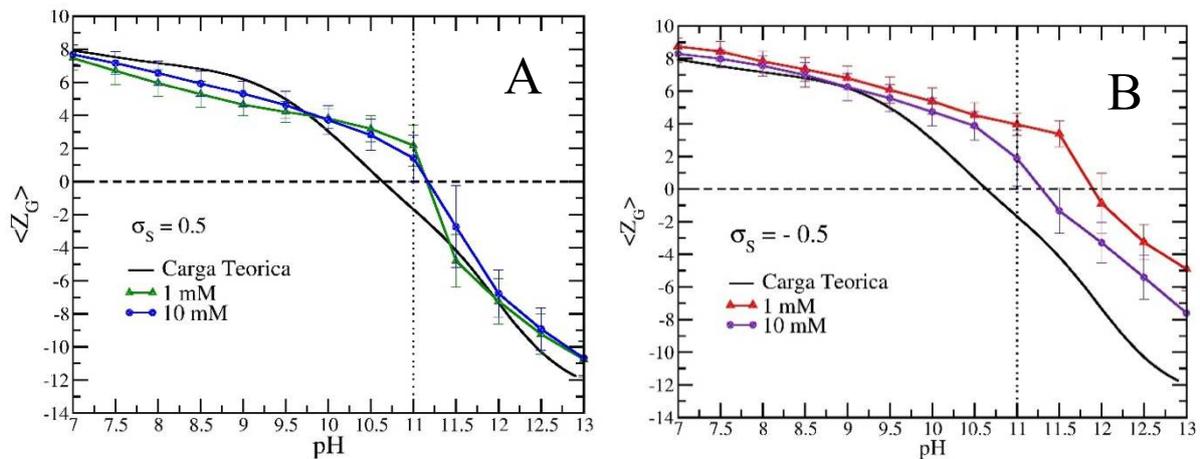


Fig. 3. Carga neta de lisozima como una función del pH sobre un sustrato cargado A) positivamente; B) negativamente.

En la figura 3 se muestra la carga neta de la lisozima en función del pH en presencia de sustratos cargados eléctricamente y a diferentes concentraciones de sal. La proteína en presencia del

substrato cargado positivamente en la figura 3A. Se observa que a pH menores al pI la carga de la proteína es muy similar para las dos concentraciones de sal y su punto isoeléctrico cuando esta adsorbida no cambia significativamente. A valores de pH mayores al pI la proteína se vuelve más negativa en presencia de sal con una concentración de 1mM. La figura 3B muestra los perfiles de carga neta para la lisozima en presencia de un substrato negativo. En este caso la variación de la carga de la proteína por interacción con el substrato es más evidente. La proteína tiene un aumento significativo en su carga eléctrica que es más intenso cuando la concentración de sal se hace más baja. Este efecto de regulación de carga es el responsable del corrimiento en el punto isoeléctrico de la proteína adsorbido, y explica la conducta observada en la adsorción (Fig. 3B).

Conclusiones

En este trabajo se estudia la adsorción de lisozima sobre substratos cargados eléctricamente usando simulaciones computacionales. Sobre un substrato cargado positivamente la proteína se adsorbe a pH mayores que su pI y esta adsorción es debilitada al aumentar la concentración de sal. Para la adsorción sobre un substrato negativo, la conducta es más interesante. La proteína se adsorbe a pH mayores que su punto isoeléctrico. Esto ocurre porque el substrato modifica la carga neta de la proteína por un mecanismo de regulación de carga.

Referencias

- [1] Fernando Luis Barroso da Silva, and Donal MacKernan (2007). Benchmarking a fast proton titration scheme in implicit solvent for biomolecular simulations. *J. Chem. Theory Comput.*, Just Accepted Manuscript • DOI: 10.1021/acs.jctc.6b01114
- [2] F. Galisteo, W. Norde, Adsorption of lysozyme and alpha-lactalbumin on poly(styrenesulphonate) latices 1(1995)
- [3] C.F.Narambuena. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 174, (2019) 511-520.

INTERACCIÓN DE α -LACTOALBUMINA CON CADENAS DE POLIELECTROLITOS DE DIVERSA NATURALEZA: UN ESTUDIO MEDIANTE SIMULACIONES COMPUTACIONALES

Paola B. Torres¹, Evelina Quiroga², Antonio José Ramirez-Pastor²,
Valeria Boeris³, Claudio F. Narambuena.¹

¹Grupo Bionanotecnología y sistemas complejos. CONICET-UTN-UNSL & Facultad Regional San Rafael, Universidad Tecnológica Nacional. Av. Justo José de Urquiza 314, San Rafael Mendoza.

²Instituto de Física Aplicada, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917, Ciudad, San Luis

³Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario - CONICET. Suipacha 531, Rosario, Santa Fe.

Resumen

Las proteínas del suero lácteo son de gran importancia como ingredientes en la industria alimenticia debido a sus propiedades funcionales. La fracción proteica del suero lácteo está compuesta principalmente por α -lactoalbúmina, β -lactoglobulina y glicomacropeptido. Estas proteínas tienen la capacidad de interactuar y formar complejos con polisacáridos ionizables. Esta interacción tiene gran importancia en el rango de pH en el cual la proteína y polielectrolito tienen cargas opuestas. En este trabajo se estudió la interacción entre α -lactoalbúmina y una cadena de polielectrolito fuerte en función del pH , a diferentes valores de concentración de sal. La metodología utilizada consistió en un modelo de grano grueso para la proteína y el polielectrolito. Se llevaron a cabo simulaciones por el método de Monte Carlo. Se calcularon las cargas eléctricas de la proteína aislada y se encontró que el punto isoeléctrico es ± 4.9 . Luego, se analizó la influencia de la presencia del polielectrolito aniónico fuerte en la proteína. Los resultados mostraron que debido al polianion la carga de la proteína se modifica y toma valores más positivos en el rango de pH por debajo del punto isoeléctrico. Se cuantificó la adsorción del polielectrolito en la superficie de la proteína con un criterio estructural, el cual tiene en cuenta la formación de pares iónicos. Se encontró que la proteína tiene una capacidad limitada para adsorber monómeros del polielectrolito.

1. Introducción

El suero lácteo es el subproducto obtenido durante la elaboración del queso tras la separación del coágulo lácteo formado por la gelificación de las caseínas. Este subproducto representa alrededor del 85 – 95% del volumen de la leche y retiene el 55% de los nutrientes de la misma. Las proteínas del suero lácteo (PSL) constituyen el 0,7% P/V de los nutrientes del suero lácteo y representan el 20% de las proteínas totales de la leche, siendo sus principales componentes β -lactoglobulina, α -lactoalbúmina y el glicomacropéptido. En menor cantidad se encuentran lisozima, lactoferrina, anticuerpos, etc. El contenido proteico del suero lácteo tiene un potencial nutricional importante como fuente rica y balanceada de aminoácidos esenciales. Recuperar estas proteínas usando técnicas clásicas en PyMEs a nivel industrial no es económicamente factible. Por lo tanto, son necesarios métodos sencillos y económicos que puedan ser adoptados en PyMEs lácteas de nuestro país. Estos requisitos son cumplidos por la coacervación de proteínas mediante la adición de polisacáridos capaces de actuar como polielectrolitos. En el presente trabajo se estudia la formación del complejo entre la proteína α -lactoalbúmina y un polielectrolito utilizando un modelo de grano grueso para su representación en un amplio rango de pH y a diferentes valores de concentración de sal. ¹

2. Metodología

La metodología para el desarrollo del presente trabajo consiste en la simulación de la proteína y polielectrolito (PE) con el modelo de grano grueso, el cual permite una representación simplificada del sistema con mínimo número de parámetros. En adición, se utiliza el algoritmo de metrópolis Monte Carlo en el ensamble semi-gran canónico para la simulación del sistema.

2.1 Modelos de grano grueso para proteína y polielectrolito.

El modelo de grano grueso utilizado para la proteína fue construido a partir de la posición de cada átomo que la compone obtenida del Protein Data Bank (1BEB), ver figura 1A. Cada aminoácido es representado por dos esferas, una para el carbono α y otra para la cadena lateral del residuo del aminoácido. Los carbonos α constituyen la columna vertebral de la proteína, cada uno está conectado a un residuo (Grupo R), el cual establece la naturaleza de cada aminoácido. Cada grupo R comprende un grupo de átomos y fue representado como una esfera rígida para aproximar el volumen excluido correspondiente. La cadena de polielectrolito fue modelada como un grupo de perlas cargadas (o monómeros) enlazados formando una cadena lineal, ver figura 1B. Cada esfera fue representada como una esfera rígida con su correspondiente carga eléctrica embebida en el centro y separadas una distancia l_0 .²⁻⁴

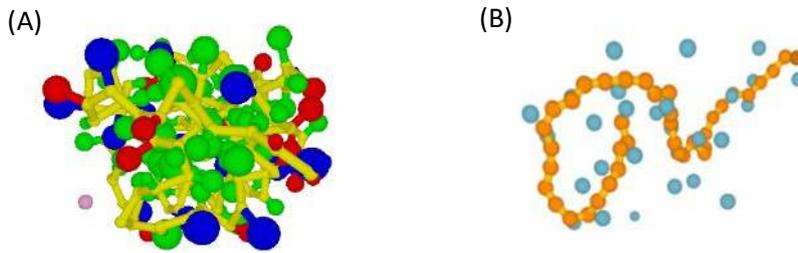


Figura 1. Modelo de Grano Grueso (A) α -lactoalbumina y (B) Polielectrolito. Se representan los residuos básicos (esferas azules), residuos ácidos (esferas rojas) y neutros (esferas verdes) para la proteína. Para el polielectrolito se representan todos los monómeros cargados en naranja.

La conectividad energética de dos esferas consecutivas, i y $i+1$ (ubicadas en la posición r_i y r_{i+1} respectivamente) se representa por un potencial armónico dado por:

$$U_{bond} = k_{bond} (l - l_0)^2 \quad (1)$$

Donde $l = |r_{i+1} - r_i|$ es la distancia entre dos esferas consecutivas, y l_0 es la distancia de equilibrio de enlace. La rigidez del enlace es regulada por k_{bond} , el cual es la constante de la fuerza de resorte del potencial de la ecuación 1. En orden de evadir fluctuaciones en la distancia del enlace se utiliza un valor alto para esta constante, $k_{bond} = 1000 k_b T / nm$. Las unidades son normalizadas con la energía térmica $k_b T$, donde k_b es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta ($T = 300 K$).

La energía potencial electrostática del sistema compuesto de un total de N partículas cargadas (residuos, monómeros del polielectrolito y pequeños iones) fue modelado como la suma de los pares de interacción coulombica.

$$\frac{U_{elect}}{k_b T} = l_b \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

Donde q_i es la carga de la partícula y puede ser expresada como $q_i = z_i e$. La distancia entre partículas es $r_{ij} = |r_{i+1} - r_i|$ y l_B es la longitud de Bjerrum:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_s r_{ij}} \quad (3)$$

Donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío. A temperatura ambiente en agua la longitud de Bjerrum tiene un valor de $l_B \approx 0.71 nm$.⁴ El polielectrolito en todas las simulaciones fue de carácter aniónico fuerte y con una cantidad de monómeros de $N_m = 40$.

2.2 Método de Monte Carlo

El algoritmo Metrópolis Monte Carlo es un método estocástico basado en movimientos al azar en un espacio coordinado, en el cual cada configuración tiene un peso estadístico definido por la distribución de Boltzmann. Durante la simulación de Monte Carlo, los iones pequeños tienen la posibilidad de trasladarse en cualquier dirección mientras la carga de la proteína fluctúa de acuerdo a los siguientes movimientos en ensamble semi-canónico:

1. Un sitio titulable en la proteína es elegido al azar.
2. Si se encuentra deprotonado, se mueve la carga de la solución al sitio titulable (Proceso de protonación) Si esta protonado, se mueve el protón a la solución (proceso de deprotonación).
3. Los movimientos son aceptados de acuerdo con la probabilidad

$$\min\left(1, e^{-\beta \Delta U_{el} \pm (pH - pK_a) \ln 10}\right) \quad (4)$$

Donde ΔU_{el} es el cambio en la energía electrostática total. El segundo término en la exponencial tiene en cuenta el cambio de energía libre del proceso de (de)protonación para un aminoácido, no afectado por la presencia del resto de la proteína ni la sal. La magnitud de este término es determinada por el pH y la constante intrínseca pK_a .

La interacción de α -lactoalbúmina con el polielectrolito es estimada mediante la cuantificación de los pares iónicos formados entre la proteína y el PE, n_{ip} . Se define un par iónico mediante un simple criterio estructural, un monómero del PE (cargado negativamente) está en contacto íntimo con un grupo de la proteína cargado positivamente. Entonces, n_{ip} es el número total de pares iónicos formados en una configuración de la simulación. Se entiende por contacto íntimo cuando la distancia de separación Δr entre los grupos (monómero del PE y grupos de la proteína) es menor a una distancia de corte: $\Delta r < r_c$ donde $r_c = 0.5 \text{ nm}$.³

3. Resultados y Discusión

En este trabajo se estudió la interacción entre α -lactoalbumina y una cadena de polielectrolito aniónico fuerte a diferentes valores de pH y a tres concentraciones de sal: 1 mM , 10 mM y 100 mM

3.1 Proteína Aislada

Primero se analizó el efecto de la sal en el comportamiento de protonación de la proteína aislada. Para ello, se realizaron simulaciones de la proteína en el rango de pH estudiado (1 a 7), teniendo en cuenta la cantidad de residuos titulables presentes en la misma. En la tabla 1 se muestra la cantidad de residuos con sus respectivos valores de pK_a

Tabla 1. Cantidad de grupos titulables de la proteína y pK_a intrínseco.

	<i>Asp</i>	<i>Glu</i>	<i>Cys</i>	<i>Tyr</i>	<i>C-ter</i>	<i>Arg</i>	<i>His</i>	<i>Lys</i>	<i>N-ter</i>
pK_{ai}	4.0	4.4	9.5	9.6	3.8	12.0	6.3	10.4	7.5
ω_i	13	7	0	4	1	1	3	12	1

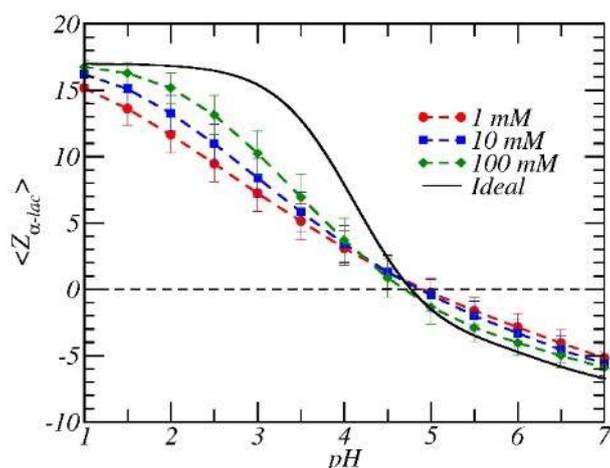


Figura 2. Carga neta de la proteína aislada como una función del pH. En línea continua se muestra el resultado de la carga ideal de la proteína. En línea de trazo y con símbolos se representa la carga de la proteína a tres concentraciones de sal: 1 mM (círculos rojos), 10 mM (cuadrados azules) y 100 mM (diamantes verdes).

En la figura 2 se muestra la carga neta de la proteína aislada en función del pH a tres valores de concentración. Los resultados de la simulación de Monte Carlo (MC) son mostrados en línea de trazo y con símbolos para tres concentraciones de sal: 1 mM (círculos rojos), 10 mM (cuadrados azules) y 100 mM (diamantes verdes). Además, en línea continua negra, con fines comparativos, se muestra la carga ideal de la proteína. En condiciones extremadamente ácidas la proteína α -lactoalbumina se encuentra cargada positivamente $\langle Z_{\alpha-lac} \rangle \cong +15$ para $c_{salt} = 1 \text{ mM}$. La carga de la proteína disminuye a medida que aumenta el pH , la curva se aleja de la curva ideal. Por ejemplo a $pH = 3$, la proteína tiene una carga de $\langle Z_{\alpha-lac} \rangle \cong +8$, mientras que en condiciones ideales es de $Z_{ideal} \cong +15$. El punto isoeléctrico (pI) de la proteína fue estimado en 4.9 de la extrapolación de la curva de simulación. A valores de $pH > pI$ la carga de la proteína es negativa y sigue la misma tendencia que la curva ideal. En este estudio se obtuvo el menor valor de carga neta a $pH = 7$ de $\langle Z_{\alpha-lac} \rangle \cong -6$. Se observó que el mayor impacto sobre la carga de la proteína fue a $c_{salt} = 100 \text{ mM}$.

3.2 Complejo Proteína - Polielectrolito.

En segunda instancia se realizó el estudio de la proteína con una cadena de polielectrolito aniónica a diferentes valores de concentración de sal.

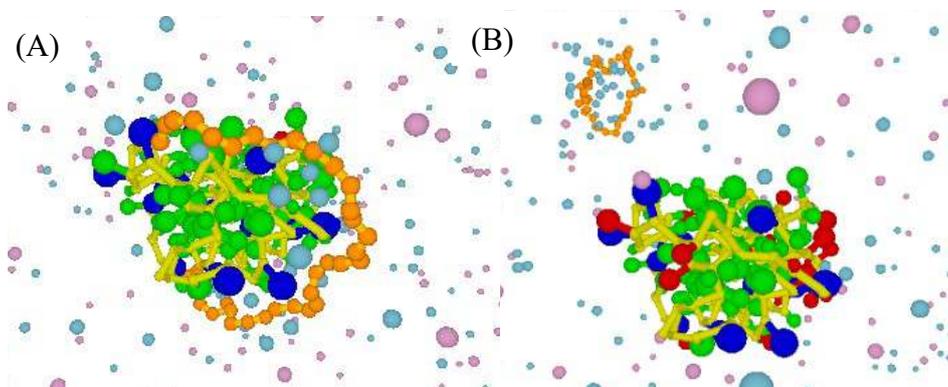


Figura 3. Capturas obtenidas de la simulación de Monte Carlo para la interacción entre una molécula de proteína y una cadena de polielectrolito aniónico a A) $pH = 3.0$ y B) $pH = 7.0$. En ambos casos la cadena de polielectrolito tuvo un largo de $N_m = 40$ y la concentración de sal fue de $c_{salt} = 100 \text{ mM}$.

En la figura 3 se muestran dos capturas típicas obtenidas de la simulación de Monte Carlo para la interacción entre α -lactoalbúmina y una cadena de polielectrolito aniónico fuerte a $c_{salt}=100\text{ mM}$. El PE aniónico fuerte se muestra como esferas naranjas, en tanto que los cationes y aniones son representados en celeste y rosado, respectivamente. En la figura 3A se muestra la interacción a un valor de $pH=3.0$, en estas condiciones la proteína presenta carga neta positiva (ver figura 2) y se produce atracción electrostática con el PE que está cargado negativamente. Por otro lado, en la figura 3B se observa la interacción a $pH=7.0$, la proteína presenta carga neta negativa lo que generaría una interacción electrostática repulsiva con la cadena de PE. Como se observa en la figura 3B, la cadena de PE se encuentra alejada de la proteína y rodeada por contraiones debido a esta repulsión.

Esta interacción fue cuantificada utilizando el criterio estructural desarrollado en la sección Metodología.

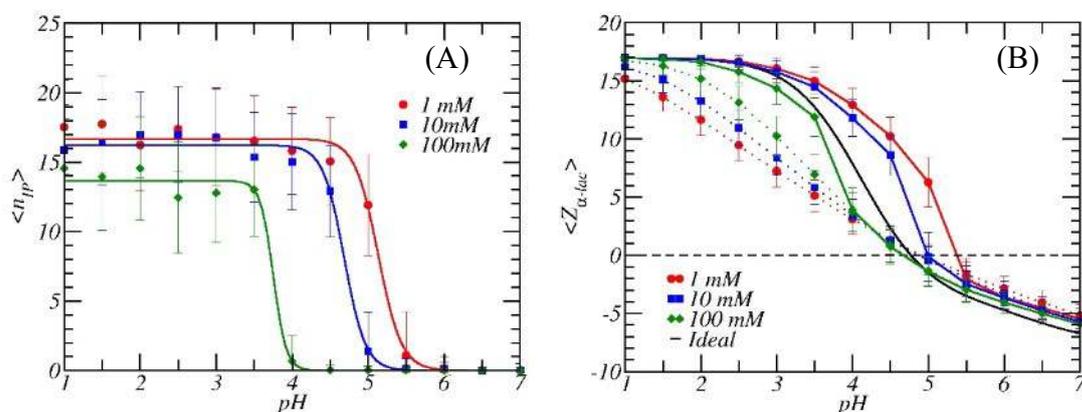


Figura 4. Interacción α -lactoalbúmina - polielectrolito (A) Formación de pares iónicos como una función del pH . (B) Carga neta de la proteína como una función del pH . Las simulaciones de MC fueron realizadas a tres concentraciones de sal: 1 mM (círculos rojos), 10 mM (cuadrados azules) y 100 mM (diamantes verdes). En línea de trazo y símbolo se representa los resultados de la proteína aislada, y en línea continua y símbolos los resultados de la interacción proteína-PE. En todas las simulaciones el polielectrolito presentó $N_m=40$ y $l_0=0.25\text{ nm}$.

En la figura 4A se muestra la formación de pares iónicos como una función del pH . Allí, se muestran los resultados de la simulación para tres valores de concentración de sal 1 mM (círculos llenos rojos), 10 mM (cuadrados llenos azules) y 100 mM (diamantes llenos verdes). El polielectrolito presentó una cadena de $N_m=40$ monómeros. La interacción comienza a valores de pH inferiores a 5, es decir, por debajo del punto isoeléctrico de la proteína donde ésta presenta carga positiva y el PE está cargado negativamente. Se observa que para una concentración de sal 1 mM la formación de pares iónicos aumenta rápidamente por debajo de $pH=5$ hasta alcanzar un plateau a $pH=4.5$ aproximadamente. La máxima cantidad de pares iónicos para esta concentración de sal es $\langle n_{IP} \rangle \approx 17$. Con el incremento de la concentración de sal, se reduce el pH al cual comienza la formación de pares iónicos y disminuye la cantidad de pares iónicos máximos formados. Para $c_{salt}=100\text{ mM}$ la máxima cantidad es de $\langle n_{IP} \rangle \approx 14$.

En la figura 4B se representa la carga neta de la proteína cuando interactúa con una cadena de polielectrolito en función del pH . Los resultados de la simulación de Monte Carlo se muestran con símbolos y línea continua para la interacción proteína-PE a tres concentraciones de sal: 1 mM (círculos llenos rojos), 10 mM (cuadrados llenos azules) y 100 mM (diamantes llenos verdes). Con fines comparativos se muestra la carga de la proteína aislada en línea de trazo y símbolos. A pH ácido la proteína tiene una carga neta positiva. A medida que aumenta el pH la carga se hace más positiva que en condiciones aisladas, esto es atribuido a la presencia PE aniónico. Con una concentración de sal $c_{salt}=1\text{ mM}$ se acentúa el efecto de la presencia del polielectrolito aniónico.

Por ejemplo, a un valor de $pH=3.5$ la proteína presenta una carga de $\langle Z_{\alpha-lac} \rangle \cong +16$, mientras que en condiciones aisladas $\langle Z_{\alpha-lac} \rangle \cong +5$. Esta curva se asemeja a la ideal (línea continua negra). A mayores valores de pH , se observa que a $pH=5.0$ la proteína del complejo presenta carga positiva mientras que en condiciones aisladas tiene carga negativa. Este efecto se lo denomina reversión de carga de la proteína, se produce un cambio en el valor del punto isoeléctrico. En este caso el pI aumenta a un valor de $pI=5.5$, mientras que en condiciones ideales fue calculado en $pI=4.8$. De las tres concentraciones estudiadas el mayor efecto del PE sobre la carga se observó con la concentración más baja de sal. Por otro lado, cuando se trabajó a $c_{salt}=100\text{ mM}$ la presencia del polielectrolito modificó en menor medida la carga neta de la proteína.

4. Conclusiones

La interacción entre α -lactoalbúmina y una cadena de polielectrolito fue estudiada utilizando el método de Monte Carlo. Se realizaron estudios a diferentes concentraciones de sal (1 mM , 10 mM , y 100 mM) en un amplio rango de pH . En primera instancia se analizó la carga de la proteína aislada, se encontró que ésta se ve afectada por la concentración de sal. Con el incremento de la concentración de sal, la carga neta de la proteína adquirió valores de carga más positiva, acercándose a valores ideales. El punto isoeléctrico de la proteína fue estimado en 4.9 lo cual está de acuerdo con el valor ideal estimado. En segunda instancia se estudió la formación del complejo proteína-polielectrolito. En el rango pH inferiores al punto isoeléctrico, es decir donde ambas macromoléculas tienen carga opuesta se observó la adsorción del PE. La interacción estudiada a diferentes concentraciones de sal demostró que a medida que se incrementa dicha concentración, la formación de pares iónicos disminuye. Se demostró que la proteína tiene una capacidad limitada para adsorber monómeros del polielectrolito. Por último, a la presencia del polielectrolito se le atribuye el aumento de la carga neta de la proteína a valores más positivos que condiciones aisladas. Con la concentración de sal más baja se observó el efecto de reversión de carga en la proteína, es decir que para un mismo valor de pH en condiciones aisladas la carga era positiva en presencia del PE dicha carga es negativa.

5. Referencias

1. Spelzini, D., Torres, P., Franchetti, M. C., Tobares, T., Sanchez Varretti, F., Narambuena, C. F. & Boeris, V. Tratamiento del suero lácteo con polisacáridos ionizables: recuperación y concentración de proteínas. in *Recuperacion Sostenible de Residuos: Manual de procedimientos para el desarrollo de procesos innovadores* (ed. Freire Costa, F.) 45–71 (2018).
2. Torres, P., Bojanich, L., Sanchez-Varretti, F., Ramirez-Pastor, A. J., Quiroga, E., Boeris, V. & Narambuena, C. F. Protonation of β -lactoglobulin in the presence of strong polyelectrolyte chains: a study using Monte Carlo simulation. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **160**, 161–168 (2017).
3. Torres, P. B., Quiroga, E., Ramirez-Pastor, A. J., Boeris, V. & Narambuena, C. F. Interaction between β -Lactoglobuline and Weak Polyelectrolyte Chains: A Study Using Monte Carlo Simulation. *J. Phys. Chem. B* (2019) doi:10.1021/acs.jpcc.9b03276.
4. Narambuena, C. F., Leiva, E. P. M. & Pérez, E. Counterion condensation on polyelectrolyte chains adsorbed on charged surfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **487**, 49–57 (2015).

EFFECTO DEL USO DE CATALIZADORES ÁCIDOS SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN LA PIRÓLISIS DE RESIDUOS PROVENIENTES DEL PROCESAMIENTO DE SORGO

Carlos E. Poncio^a, Sergio F. Mayer^b, Nicolás Guiñazu^a, Lady C. Cabana^a, Horacio Falcón^a

^aCentro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) (UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.

^bNANOTECH (Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología), Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

*E-mail: hfalcon@frc.utn.edu.ar

Resumen

La pirólisis rápida catalítica de biomasa es una de las tecnologías más prometedoras para la producción de combustibles y productos de mayor valor agregado. En este trabajo, se investigó la producción de bio-líquido mediante pirólisis rápida de residuos de sorgo del procesamiento de harinas, sobre un sistema catalítico compuesto por un material ácido termostable del tipo pirocloro (H_3O) $\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$. La biomasa original se caracterizó por Análisis Termogravimétrico (TGA). Los experimentos de pirólisis se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a temperaturas comprendidas entre 300-450 °C durante 20 minutos, bajo atmósfera de N_2 y en condiciones de vacío. La cromatografía de gases con un detector de espectrometría de masas (GC -MS) permitió la identificación de 15 compuestos, principalmente oxigenados (ácidos, aldehídos, cetonas y azúcares) con predominio de levoglucosan. Los efectos del catalizador sobre la distribución de producto y componentes del bio-aceite fueron investigados para determinar las variables de operación óptimas. Los resultados obtenidos de la pirólisis empleando una carga de catalizador del 10% p/p generó el mayor rendimiento de líquido (56 % en peso), así como el mayor rendimiento principalmente a anhidroazúcares.

Introducción

Hay un creciente interés en los residuos de la agroindustria [1,2], que busca dar un valor agregado a desechos, permitiendo que industrias del sector logren beneficios al aumentar su competitividad en el mercado, como así también de un gran beneficio a países que no tienen fuentes de energía convencionales.

La pirólisis es una de las tecnologías más prometedoras que permite la conversión de biomasa en un producto líquido, llamado bio-aceite o bio-oil, que se puede utilizar como materia prima para combustibles y productos químicos valiosos [3,4]. El bio-oil es una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos obtenidos de la degradación térmica de la celulosa, hemicelulosa, lignina y otras biomoléculas originalmente presentes en la biomasa vegetal [5,6].

El sorgo es uno de los cereales que adquiere cada vez mayor relevancia en el mundo, por sus potencialidades agronómicas, nutricionales y capacidad de adaptación a diversas condiciones de suelo y clima, que ha reportado enormes beneficios como alimento, sobre todo animal [7].

En busca de mejorar la calidad del bio-aceite durante el mismo proceso de pirólisis, en términos del tipo de compuestos producidos y cantidad de oxigenados, se ha buscado implementar un catalizador que de manera selectiva promuevan ciertas reacciones de desoxigenación durante la pirólisis [8,9].

El catalizador utilizado en el proceso es el factor clave para producir un alto rendimiento a compuestos de interés. Entre los catalizadores utilizados se incluyen los catalizadores basados en zeolitas, cuya importancia radica en su estructura porosa [10,11].

El uso de catalizadores laminares presenta importantes ventajas con respecto a los convencionales, debido a su gran superficie, lo que conduce a una mejor difusión de reactivos y productos dentro de

los espacios interlaminares [12-14]. Se ha informado que HNbMoO_6 exhibe un notable comportamiento catalítico para la hidrólisis de sacáridos, atribuible a la accesibilidad de los reactivos a las capas intermedias ácidas del sólido [15].

En esta contribución se propone otro ejemplo atractivo: el conductor protónico $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, con estructura cristalina de pirocloro. Los óxidos y sulfuros de antimonio resultan interesantes por su abundancia, bajo precio e inocuidad, así como por su estabilidad y reversibilidad frente a la reacción de intercambio y almacenamiento iónico. En este trabajo se estudió el efecto de parámetros del proceso de pirólisis rápida, tales como temperatura, flujo de gas de arrastre, masa de catalizador en la pirólisis catalítica de sorgo, utilizando el óxido $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{1.75}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$.

Desarrollo Experimental

Adecuación y caracterización de los residuos de sorgo

Se utilizaron dos híbridos de sorgo; un sorgo marrón y un sorgo blanco. Los granos de sorgo fueron provistos por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (Estación Experimental Anguil, La Pampa, Argentina) y Praga S.R.L (Alejo Ledesma, Córdoba, Argentina). Las muestras de sorgo se acondicionaron con un 12% de humedad, 24 h antes y se descascararon por abrasión, usando un descascarador de arroz de laboratorio (PAZ-DTA1, Brasil). El tiempo de abrasión se estableció en 180 s. Los residuos de sorgo se obtuvieron de la producción de harina. El salvado es el resultado de una parte de la molienda de los granos, en concreto procede de las cinco capas más externas del grano.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza modelo TGA /SDTA851e /SF/1100°C Mettler Toledo. Se estudió el comportamiento térmico de las distintas biomásas, en atmósfera inerte desde temperatura ambiente hasta 700 °C. La pérdida de peso y la velocidad de calentamiento fueron registradas continuamente a lo largo del experimento.

Preparación y caracterización del catalizador

El precursor $\text{KSb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ se obtuvo por reacción en estado sólido, a partir de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Sb_2O_3 y TeO_2 de grado analítico, calentando en el aire a temperaturas crecientes desde 550 hasta 750 °C durante 12 h. El intercambio iónico se llevó a cabo con un tratamiento posterior del precursor en ácido sulfúrico concentrado en exceso (50 cm^3) a 280 °C durante 24 h. Los patrones de difracción de rayos X se recogieron en un difractómetro de polvo Brucker D8 con una radiación $\text{Cu-K}\alpha$ con un barrido de 10 a 120° en 2 h, en incrementos de 0.02° y un tiempo de conteo de 10 s cada paso.

Los espectros de absorción de infrarrojo (FT-IR) se obtuvieron utilizando una pastilla diluida con KBr, en un espectrómetro JASCO 5300 FT-IR. Además, para evaluar el tipo de sitios ácidos, se realizaron mediciones espectrales FT-IR de piridina adsorbida en la muestra.

Experimentos de pirólisis catalítica y no-catalítica

La pirólisis de los residuos se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo horizontal a escala de laboratorio, ubicado en el interior de un horno, (figura 1). La muestra sólida se coloca en una cápsula de alúmina y se introduce en el reactor tubular de cuarzo por medio de un brazo de hierro móvil.



Figura 1. Foto del equipo de pirólisis rápida

En primer lugar, se pesó aproximadamente 500 mg de biomasa seca y se adicionó una determinada cantidad de catalizador ácido (2,5-10 %p/p). Ambos sólidos se moretearon hasta obtener una mezcla homogénea. Se colocó la mezcla en la cápsula y se introdujo en el reactor. Se trabajó a diferentes temperaturas: 300, 350, 400 y 450 °C, presiones de 40 cm Hg y flujo de N₂ de 15 mL/min. El bio líquido se extrajo de la trampa de condensación con acetona y se utilizó un evaporador rotatorio para separar el solvente de la muestra. La composición química del bio líquido se determinó mediante cromatografía de gases en un equipo Varian 3800 acoplado con un detector de espectrómetro de masas con una columna capilar HP-5 de 30m x 0,250 mm. La caracterización de los productos se realizó por comparación con la biblioteca NIST considerando un match superior a 80 %. Para cada reacción, se establecieron los rendimientos de la fracción líquida y sólida por peso directo y se calculó la fracción gaseosa por diferencia.

Resultados y discusión

Caracterización del catalizador

La muestra (H₃O)Sb_{1.25}Te_{0.75}O₆, obtenido mediante intercambio iónico de KSb_{1.25}Te_{0.75}O₆, exhibió una excelente cristalinidad, como lo evidencian los picos de las reflexiones de XRD (figura 2). El patrón de XRD se indexó con una celda cúbica con $a = 10.1510 (1) \text{ \AA}$, característico de una estructura de pirocloro.

Para un primer refinamiento con el método Rietveld se utilizó un modelo estructural en el que los átomos de Sb y Te se distribuyeron al azar en los sitios 16d, y los oxígenos O1 se colocaron en posiciones 48f ($u, 1(8, 1/8)$), con $u \approx 0.423$, alcanzándose un factor de Bragg de 7.5%. La Figura 2 ilustra la calidad de los ajustes después del refinamiento final

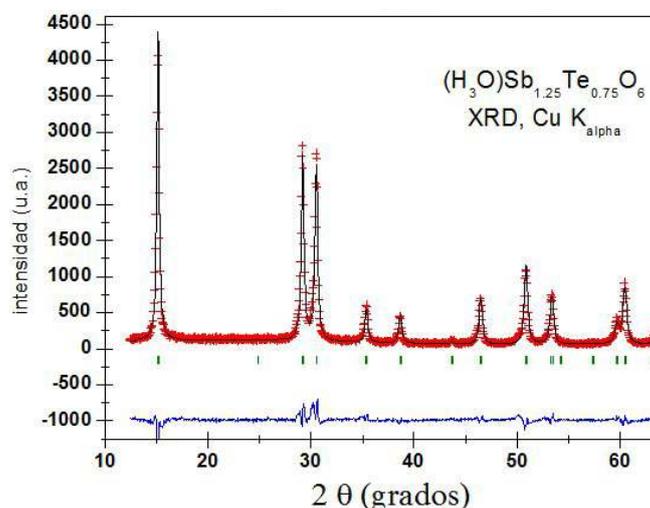


Figura 2. Diagramas de XRD refinados por el método Rietveld.

Caracterización de la biomasa

La biomasa se compone de tres componentes principales: celulosa, hemicelulosas y lignina. En una primera aproximación, se pueden considerar a los materiales lignocelulósicos como una mezcla entre un 40-80% en peso de celulosa, 15-30% en peso de hemicelulosas y 10-25% en peso de lignina. Las diferencias en su estructura química conducen a diferentes reactividades químicas, lo que hace que la composición relativa de la biomasa sea un factor crucial para el diseño de un proceso. El TGA se utilizó para determinar la cantidad de lignina, celulosa y hemicelulosas en dos diferentes biomazas: sorgo blanco y sorgo marrón (figuras 3 a y 3 b).

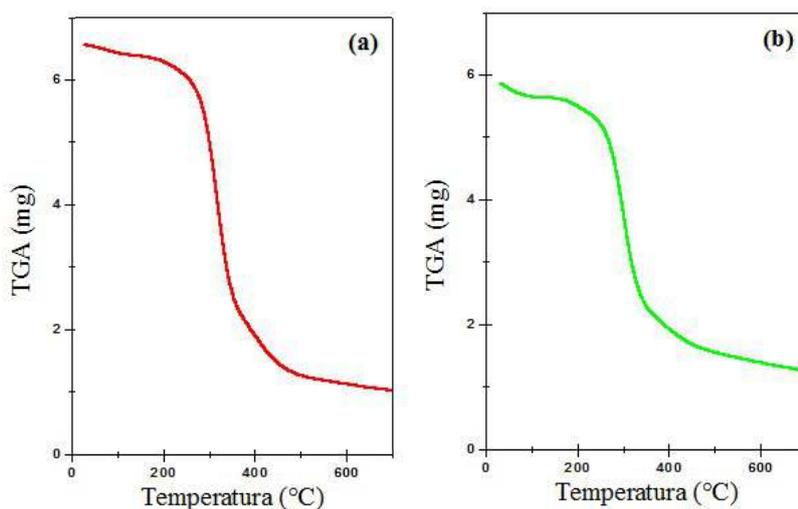


Figura 3. Curvas de TGA de (a) sorgo blanco y (b) sorgo marrón.

Las curvas de TGA obtenidas muestran que el proceso de desvolatilización comienza a 150 °C y la pérdida de peso máxima ocurre en el rango de 200-350 °C. Por encima de los 350 °C, se produce un cambio brusco en la pendiente del TGA conduciendo a una pérdida de peso más lenta en el rango de temperatura 350-400 °C. La evaluación de la pérdida de peso de las muestras a 120 °C, corresponde al final de la evaporación de agua, y a 500 °C, indica que más del 70% en peso de la materia volátil fue perdido en este intervalo. En la figura 4 se muestran las curvas diferenciales termogravimétricas (DTGA) obtenido de las diferentes biomazas.

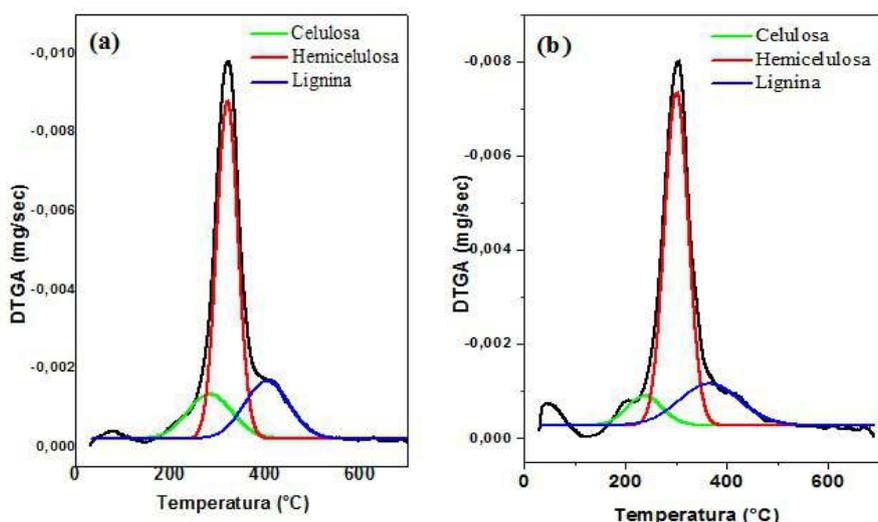


Figura 4. Curvas DTGA con el cálculo de deconvolución: a) sorgo blanco y b) sorgo marrón

La deconvolución de las curvas permitió la identificación de los macrocomponentes: celulosa, hemicelulosa y lignina.

Las curvas presentan tres picos principales de la degradación de hemicelulosa en el rango de temperatura 200-300 °C, un pico intenso entre 250-350 °C y un hombro entre 350-500 °C correspondiente a α -celulosa y lignina, respectivamente. Las intensidades relativas de los picos están relacionadas con las cantidades globales de las mismas presentes en los residuos.

En base a la deconvolución de las curvas de DTGA llevadas a cabo en ambas biomásas, podemos confirmar que el componente mayoritario es la hemicelulosa, y con una presencia de lignina, en un porcentaje inferior, los cuales no condicionaría los resultados de pirólisis.

Composición del bio-líquido

Los cromatogramas del bio-aceite obtenidos de los experimentos de pirólisis de sorgo sin catalizador y con el catalizador (H_3O) $Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$ se muestran en la figura 5.

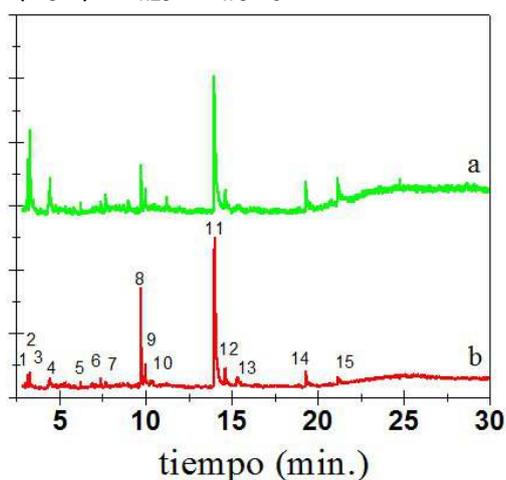


Figura 5. Cromatogramas de los bio-líquidos sin catalizador a) y con catalizador 10 % (P/P) b). (T= 350°C).

Los compuestos orgánicos más representativos del bio-aceite se clasificaron en 3 grupos funcionales principales: ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas y azúcares. Como se puede ver en la tabla 1, la presencia del catalizador (H_3O) $Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$ con un 10 % (P/P) mostró resultados interesantes en el proceso, el cual generó una mayor selectividad a compuestos derivados de azúcares. Por otro lado, es interesante remarcar que la disminución de la fracción de ácidos carboxílicos en el bio-líquido obtenido en presencia del catalizador, condujo a un bio-líquido de menor acidez.

Tabla 1. Composición química del bioaceite con catalizador, T= 350 °C, sorgo blanco.

Pico	Componente
Ácidos Carboxílicos	
14	Acido n-Hexadecanoico
15	Acido Pentanoico
3	Acido Acetico Anhidro
Aldehidos y Cetonas	
1	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-
2	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-
5	3-Methylcyclopentane-1,2-dione
7	Pentanal
4	Ciclohexanona
6	3-Heptanona-6 Metyl
Azúcares	
8	1,4:3,6-Dianhydro-alpha-d-glucopyranose
9	3,4-Anhydro-d-galactosan
10	2,3-Anhydro-d-manosan
11	1,6-Anhydro-Betha-d-glucopiranos
13	1,6-Anhydro-alpha-d-galactofuranose

Conclusiones

Se estudió la pirólisis rápida de residuos agroindustriales, con la incorporación de un sistema catalítico como estrategia tendiente a obtener productos de mayor valor agregado. Durante el proceso, la presencia del catalizador, en una proporción de 10 % p/p, produjo un aumento del bio-líquido obtenido a 350°C y un incremento hacia productos de importancia, tales como anhidroazúcares.

Las tecnologías de pirólisis rápida permiten convertir los residuos agroindustriales en líquidos, pudiendo ser utilizados como combustibles alternativos o como materia prima de alto valor para las industrias química y farmacéutica.

Referencias

- [1] Q. Cao, K.-C. Xie, W.-R. Bao, S.-G. Shen, *Bioresource Technology*, 94 (2014) 83-89.
- [2] B. Uzun, E. Apaydin-Varol, F. Ates, N. Özbay, A. Pütün, *Fuel*, 89 (2010) 2010.
- [3] Z. Xionga, Y. Wang, S. Shatir, A. S. Hassan, X. Hu, H. Han, S. Su, K. Xu, L. Jiang, J. Guo, E. Esso, S. Berthold, S. Hu, J. Xiang, *Energy Conversion and Management*, (2018) 420-427.
- [4] M. S. Aranda Moraes, F. Georges, S. Rodrigues Almeida, F. Cardoso Damasceno, G. Pereira da Silva Maciel, C. Alcaraz Zini, R. Assis Jacques, E. B. Caramão, *Fuel Processing Technology*, 101 (2012) 35-43.
- [5] F. X. Collard, J. Blin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 594-608.
- [6] D. Shen, W. Jin, J. Hu, R. Xiao, K. Luo, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51 (2015) 761-774.
- [7] S. Mathur, A. V. Umakanth, V. A. Tonapi, R. Sharma, M. K. Sharma, *Biotechnology for Biofuels*, 10, 146, (2017) 2-19.
- [8] A. Imran, E. A. Bramer, K. Seshan, G. Brem, *Biofuel Research Journal*, 20, (2018) 872-885.
- [9] C. Entrakul, C. Mukarakate, A. K. Starace, K. A. Magrini, A. K. Rogers, M. M. Yung, *Catalysis Today*, 269 (2016) 175-181.
- [10] S. Ahmadi, Z. Yuan, S. Rohani, C. Xu, *Catalysis Today*, 269 (2016) 182-194.
- [11] A. J. Foster, J. Jae, Y.-T. Cheng, G. W. Huber, R. F. Lobo, *Applied Catalysis A: General*, 423-424, (2012) 154-161.
- [12] J. He, Q. Li, Y. Tang, P. Yang, R. Li, H. Li, *Applied Catalysis A: General*, 443-444, (2012) 145-152.
- [13] Y. Liu, L. Chen, T. Wang, Q. Zhang, C. Wang, J. Yan, L. Ma, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 3, 8, (2015) 1745-1755.
- [14] Y.-B. Huang, Y. Fu, *Green Chemistry*, 1095 (2013).
- [15] A. Takagaki, S. Furusato, R. Kikuchi, S. T. Oyama, *Chem. Sus. Chem*, 8, 22 (2015) 3769-3772.

INCIDENCIA DEL HIDRÓGENO ATRAPADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE ACERO INOXIDABLE AISI 316L TRATADO TÉRMICAMENTE

Mariano N. Inés, Graciela A. Mansilla

Línea de Metalurgia Física, Departamento Metalúrgica/DEYTEMA. Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional. Colón 332, San Nicolás de los Arroyos (2900), Pcia. Buenos Aires. Argentina

* Correo Electrónico (autor de contacto): mines@frsn.utn.edu.ar

En este estudio se presentan los resultados de la investigación para evaluar las posibles interacciones entre un ambiente hidrogenado altamente agresivo y las tensiones uniaxiales aplicadas mediante ensayos mecánicos de tracción en acero inoxidable AISI 316L.

Se desarrollaron tratamientos térmicos en un acero inoxidable AISI 316L (enfriado en aire) y luego sobre un conjunto de estas probetas se llevaron a cabo cargas electrolíticas de hidrógeno, considerando una solución electrolítica de H_2SO_4 1N, con 0,25 g/L de $NaAsO_2$ como agente promotor de hidrógeno, empleando un ánodo de grafito y una densidad de corriente constante de 35 mA/cm^2 durante 3,5h. Para finalizar, se realizaron sobre el total de las muestras ensayos de tracción considerando desplazamiento del cabezal de 0,5 mm/min.

Se concluye que el acero inoxidable AISI 316L, con tratamiento térmico y cargado electrolíticamente con hidrógeno, presentó modo de fractura mixta (dúctil-frágil). Las grietas de naturaleza transgranular e intergranular encontradas están en consonancia con la distribución y morfología de los dimples desarrollados durante los ensayos mecánicos.

Introducción

La exposición de los materiales a determinadas atmósferas de trabajo lleva consigo una posible interacción entre éstos, y como consecuencia, a menudo se observan modificaciones en las características del material, provocando degradación en la superficie de los componentes y estructuras, reduciendo además sus propiedades de resistencia mecánica e integridad estructural. El grado de avance de esta degradación depende de muchos factores, y como tal, muchas veces se desconoce y las consecuencias son inevitables.

El comportamiento de fragilización y fisuración atribuido a la acción conjunta de un ambiente con presencia de cloruros y otras condiciones corrosivas, como así también de los esfuerzos que soporta o posee la pieza de acero inoxidable austenítico, viene siendo un tema de creciente interés en el mundo científico, [1-3].

Debe considerarse que el deterioro de las estructuras metálicas como consecuencia de fragilización por hidrógeno debe ser tenido en cuenta al momento de trabajar en ambientes con presencia de hidrógeno (H). Por ejemplo, para el almacenamiento y transporte de H, se utilizan recipientes metálicos que soporten elevadas presiones internas de hidrógeno gaseoso, y que en consecuencia mantengan las condiciones de servicio por un largo período de tiempo, [4]. Distintos grados de acero suelen emplearse con este propósito, como por ejemplo aceros aleados con cromo, cromo-molibdeno o cromo-molibdeno-vanadio, templados y revenidos, [5]. Pero también, aquellos considerados como inoxidables presentan buenas propiedades frente a la corrosión. Sin embargo, los de tipo AISI 316 son vulnerables a la fragilización por hidrógeno, independientemente del modo que el H ingrese al material, [6].

Las distintas interacciones entre los átomos de H y las partículas de carburos en este tipo de acero inoxidable (AISI 316L), es un tema de creciente interés en la bibliografía [7-10], hallándose consenso de una mayor probabilidad de atrape en defectos de la red tales como bordes de grano, vacancias, dislocaciones y las interfaces entre la matriz/carburos, especialmente los identificados como $M_{23}C_6$.

En el presente trabajo, se llevan a cabo tratamientos térmicos en un acero inoxidable AISI 316L con el fin de lograr una distribución homogénea de carburos de cromo. Luego, a un conjunto de estas probetas, se las somete a condiciones agresivas de ingreso de hidrógeno. Para finalizar, se realizan sobre el total de las muestras ensayos de tracción para evaluar la posible incidencia del medio (hidrógeno) sobre el comportamiento mecánico.

Procedimiento experimental

Se trabajó con un acero inoxidable austenítico AISI 316L, de procedencia finlandesa, cuya composición química, se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero AISI 316L estudiado.

Elemento	Fe	C	Si	Cr	Mn	Ni	Mo
% Masa	Bal.	0,032	0,65	17,2	1,50	10,7	2,57

Inicialmente, se tornearon probetas para ensayos de tracción uniaxial, a partir de chapas de 0,6 mm de espesor, de 90 mm de largo, por 10 mm de ancho, cuyas dimensiones finales se muestran en la Figura 1. Los cortes se realizaron en la dirección paralela a la dirección de laminación.

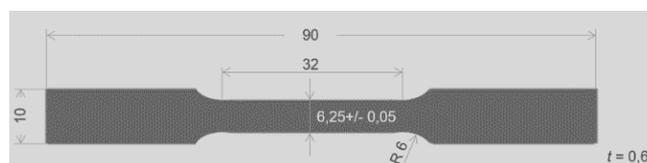


Figura 1. Dimensiones probetas tracción.

Posteriormente, se llevaron a cabo tratamientos térmicos siguiendo los lineamientos expuestos en la Tabla 2, con el fin de lograr un estado de precipitación de partículas de carburos distinto al hallado en el material as-received, esto es, promoviendo una marcada precipitación carburos.

Tabla 2. Parámetros de los tratamientos térmicos aplicados.

Muestras	Temp. [°C]	Tiempo [min]	Medio de enfriamiento
B	900	120	Aire

Una vez que el material fue sensibilizado microestructuralmente mediante los tratamientos térmicos, es decir, que el material quedó en un estado susceptible de corroerse (degradarse), se lo expuso a un medio agresivo para evaluar su respuesta. Esto es, se realizaron sobre un conjunto de estas probetas, cargas electrolíticas de hidrógeno, considerando una solución electrolítica de H₂SO₄ 1N, con 0,25 g/L de NaAsO₂ como agente promotor de hidrógeno, empleando un ánodo de grafito y una densidad de corriente constante de 35 mA/cm² durante 3,5h. Está demostrado que las cargas catódicas (electrolíticas) constituyen la forma más eficaz de lograr una cantidad adecuada de hidrógeno en aceros cuando se realizan sobre éstos pruebas contra la susceptibilidad a la fisuración inducida por hidrógeno, asociadas con la corrosión bajo tensión [11]. Posteriormente, se llevaron adelante ensayos mecánicos de tracción uniaxial, considerando para ello desplazamiento del cabezal de 0,5 mm/min.

A continuación, se prepararon las probetas para hacer estudios metalográficos empleando microscopía óptica. Para ello, las muestras fueron inicialmente seccionadas con una cortadora ultralenta, luego de eso, se las incluyó en resina fenólica termoplástica, empleando temperatura y presión. Se realizó desbaste grueso, fino y muy fino en pulidora metalográfica, empleado papeles de SiC de granulometrías correspondientes a: 320, 400, 600, 800, 1000 y 1200. El ataque o revelado de la microestructura se hizo con reactivo de agua regia diluida.

Para finalizar, se realizaron los cortes correspondientes en las muestras ensayadas mecánicamente, para observar las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Resultados y discusión

Caracterización de las muestras tratadas térmicamente

Se examinaron y determinaron mediante microscopía óptica y electrónica de barrido SEM / EDX, las microestructuras resultantes del tratamiento térmico (muestras B) y de aquella en condición as-received (AR).

Respecto de las muestras tratadas térmicamente (B), las mismas presentaron una microestructura típica de granos austeníticos con carburos de cromo, de geometría tipo placa, en bordes de grano austenítico y de manera aislada dentro de los granos, diferencia fundamental con la muestra as-received (AR), que presentó una distribución homogénea de carburos. El análisis EDX llevado a cabo permitió identificar la presencia de diferentes elementos como Fe, Cr, Ni, C y Mo, todos ellos formadores de carburos en la microestructura. La mayoría de ellos fueron clasificados como carburos tipo $M_{23}C_6$, que serían los más estables según simulación termodinámica realizada empleando FactSage 8.0, [10, 12, 13]. Esta determinación es un resultado importante debido a que los carburos $M_{23}C_6$ podrían presentar otra morfología (por ejemplo, triangular) en otros tipos de aceros inoxidable austeníticos, sin embargo, en los del tipo AISI 316 se genera un dentado característico en los bordes de grano que es único para este tipo de aceros, y cuando esto sucede se asocia con carburos $M_{23}C_6$ tipo planar.

Empleando software analizador de imágenes se estimó la densidad de carburos considerando micrografías de sectores superficiales, medio e interno de las muestras, todas ellas tomadas a 500X. Un aumento del 48% en la cantidad de carburos para las muestras enfriadas en aire (esto es, tratadas térmicamente) con relación a las as-received, comportamiento relacionado con la cinética de enfriamiento de las muestras. Estudios realizados previamente sobre AISI 316L [14] tratados a la misma temperatura que en este estudio, pero con enfriamiento en agua, han demostrado que las mayores cinéticas de enfriamiento generan carburos de cromo en menor cantidad y menor tamaño comparado con condiciones de enfriamiento en aire. Este mismo autor estableció que muestras enfriadas en agua, con menor cantidad de carburos y sometidas a una atmósfera clorada, poseían un grado de ataque por corrosión (generalizada y por picadura) levemente inferior a sus pares que habían sido enfriadas en aire [15].

En cuanto al desarrollo de carburos se refiere, el tamaño medio osciló en $1 \mu\text{m} - 4\mu\text{m}$, tamaño idéntico al determinado para las muestras condición as-received, no obstante, para las muestras tratadas térmicamente se apreció una mayor densidad, respecto de aquellas en condiciones AR. Así, para el acero tratado se estableció una formación masiva de carburos en bordes de grano, dejando un área empobrecida en cromo (fenómeno de sensitización) en las cercanías a los bordes de grano que fue corroborada con análisis SEM/EDX, que induce a una mayor probabilidad de que el acero sea atacado microestructuralmente bajo ciertas condiciones de exposición.

Propiedades mecánicas

Se apreciaron leves diferencias relacionadas con la resistencia a la tracción al comparar la muestra en estado as-received (sin contenido de H – muestra AR) – 631 MPa, con la que posee tratamiento térmico y carga electrolítica de H (muestra B) – 647 MPa. El valor de la resistencia a la tracción ligeramente más alto que presenta esta última podría estar asociado con interacciones entre las dislocaciones y el hidrógeno, debido al efecto combinado de la deformación plástica (defectos lineales) junto con los átomos de hidrógeno, [16]. En contraposición, se halló un leve incremento de 2,5% de elongación total para la muestra con contenido de H frente a aquellas sin carga, presentando superficies de fractura del tipo mixto, esto es, dúctil-frágil y desarrollos significativos

de grietas por coalescencia de microvoids generados en la interface carburos/matriz. De acuerdo con la literatura consultada [17], existe en aceros inoxidable austeníticos una fuerte correlación entre el espaciado de las inclusiones y el tamaño de los dimples generados, lo que influiría en el comportamiento mecánico del material. El tamaño de los voids en las muestras tratadas térmicamente y con carga electrolítica de H fue hasta un 24% menor en comparación con aquella en condición as-received.

Análisis de las superficies de fractura

Luego de los ensayos de tracción, se estudiaron las superficies de fractura del material con y sin tratamiento mediante microscopía electrónica de barrido - SEM.

En una escala macroscópica, las muestras en condición as-received evidenciaron fractura del tipo copa y cono. Por otro lado, las muestras cargadas de hidrógeno mostraron un perfil con indicios de fractura frágil, además de zonas con presencia de deformación plástica. Este patrón podría estar relacionado con una disminución de la ductilidad provocada por la presencia del H, como lo explicaron [18].

La morfología de fractura de la muestra con carga de hidrogeno presentó áreas planas localizadas con crestas irregulares, denotando una fractura de cuasi-clivaje, exhibiendo así un comportamiento mixto, es decir, dúctil-frágil, desde la presencia de fragilidad en zonas de la superficie y regiones subsuperficiales de la muestra, hasta zonas del centro de ésta completamente dúctil, Figura 2b. En contraposición, la muestra sin carga de H presentó una superficie de fractura mayormente dúctil (Figura 2a). Las superficies de las muestras sin carga de H presentaron alto número de microvoids, que habrían nucleado en las partículas de carburos, y luego crecieron por aplicación de la tensión.

Además, las muestras con H presentaron grietas (con finos carburos de cromo asociados) originadas como producto de la coalescencia de dimples al aplicar la tensión, ver Figura 2b. La longitud media de las grietas en la muestra hidrogenada, que presentó fractura dúctil-frágil, se determinó en $30\mu\text{m}$, en cambio en aquella en estado as-received (mayormente dúctil), en $40\mu\text{m}$, comportamiento asociado a la mayor cantidad de dimples que presentó esta muestra.

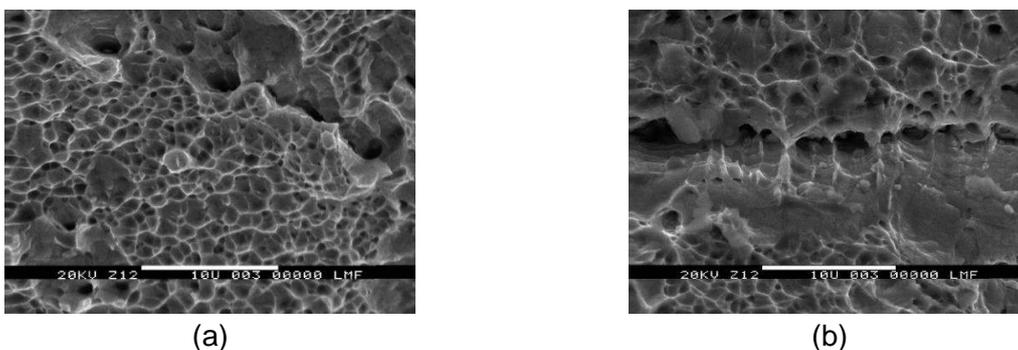


Figura 2. Superficie de fractura en: (a) muestra as-received (AR), y (b) muestra tratada térmicamente y cargada con H (muestra B).

Se determinó con software analizador de imágenes, una disminución en el tamaño de los dimples en la muestra con H (diámetro de $5,45\mu\text{m}$) en comparación con la que no tenía H (diámetro de $6,30\mu\text{m}$). El modo de fractura dúctil en las muestras as-received contrasta con la fractura mixta en muestras cargadas electrolíticamente con H. En ambos casos las fracturas fueron provocadas por la coalescencia de microhuecos asociados con carburos, constituyendo éstos los posibles sitios de iniciación de las grietas. A su vez, como señalaron otros autores [19], las superficies de cuasi-clivaje podrían ser consecuencia de la propagación de una grieta dúctil, donde su desarrollo producto de la coalescencia de microvoids, originaría facetas frágiles, controladas por la acumulación de H, que intensifica y localiza la deformación plástica en este acero, denotando el comportamiento de fragilización de las muestras con H con relación a las del tipo as-received.

De acuerdo con lo expuesto en párrafos anteriores, la mayor cantidad de carburos inducida por el tratamiento térmico se correspondería con el menor tamaño (diámetro) de los voids determinados para las muestras hidrogenadas [17], así mismo, este espécimen mostró zonas con aparente fragilidad. Notar las marcas de clivaje en las zonas entorno a las grietas (Figura 2b).

Estos carburos de cromo formados representarían eventuales sitios de captura de H de acuerdo con la bibliografía consultada. Las trampas de H típicas para aceros inoxidable del tipo austenítico son defectos tales como bordes de grano, vacancias, dislocaciones y las interfaces entre la matriz/carburos, especialmente los identificados como $M_{23}C_6$ coincidentes éstos con los desarrollados en los tratamientos térmicos.

Identificación de hidrógeno

Para poder determinar la presencia del H, particularmente los eventuales sitios de oclusión, se empleó la técnica metalográfica de Decoración con Plata, [20]. Su presencia se corroboró a partir de la precipitación de partículas de plata en los límites de los granos, así como en las proximidades de partículas de carburos de cromo. Los puntos brillantes (blancos) que se muestran en la Figura 3a son depósitos de cristales de Ag que resaltan los sitios de oclusión de hidrógeno, mientras que en la Figura 3b se muestra el espectro realizado con EDS que identifica justamente los cristales de Ag.

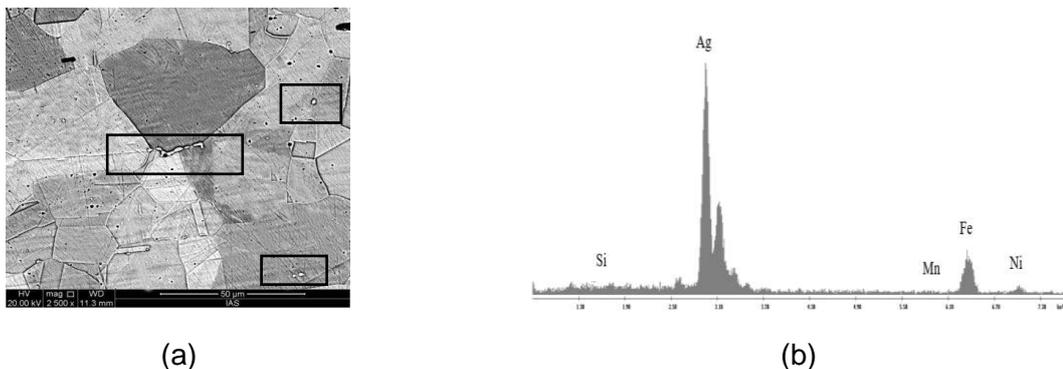


Figura 3. (a) Imagen SEM de muestra tratada térmicamente y cargada con hidrógeno, mostrando partículas blancas de Ag asociadas con carburos de cromo y límites de grano, (b) análisis EDS de Ag asociada con trampa.

Mediante el análisis fractográfico combinado con esta técnica metalográfica se evidenció la presencia de H en AISI 316 L, para las muestras cargadas con H, incluso cuando la respuesta mecánica mostró leves diferencias con relación al material AR (sin carga de H). Bajo las condiciones experimentadas se dejó en evidencia la ubicación preferencial de hidrógeno en los límites de grano y en menor grado atrapado en partículas de carburos.

Conclusiones

Se concluye que el acero inoxidable AISI 316L tratado térmicamente y cargado electroquímicamente con hidrógeno, presentó un modo de fractura mixta (dúctil-frágil). Las grietas de naturaleza transgranular e intergranular encontradas están en consonancia con la distribución y morfología de los dimples desarrollados durante los ensayos mecánicos.

Se identificaron a las partículas de carburo de cromo y a los bordes de granos austeníticos como las principales trampas de hidrógeno.

Se presume que la interacción del hidrógeno, procedente de la carga electroquímica, atrapado en los carburos y bordes de grano con la deformación impuesta dio paso a un mecanismo de fisuración promovido por la tensión aplicada.

Referencias

- [1] P. Rozenak, D. Eliezer, "Precipitation behaviour of a sensitized AISI type 316 austenitic stainless steel in hydrogen", *Journal of Materials Science*, Vol. 21, 3065-3070, (1986).
- [2] O. M. Alyousif, R. Nishimura, "On the stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement behavior of austenitic stainless steels in boiling saturated magnesium chloride solutions", *Review Article, International Journal of Corrosion*. Article ID 462945, 11 pages, (2012).
- [3] J. Jeong, M. Lee, Y. Kim, P. Lam, A. Duncan, "Chloride-induced stress corrosion cracking tester for austenitic stainless steel", *Journal of Testing and Evaluation*, Vol. 49, no. 2, 1326-1338. <https://doi.org/10.1520/JTE20200115>, (2021).
- [4] L. B. Peral et al., "Effect of internal hydrogen on the tensile properties of different CrMo(V) steel grades: Influence of vanadium addition on hydrogen trapping and diffusion", *International Journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.05.228>, (2020).
- [5] R. P. Gangloff, B. P. Sommerday, "Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies. The problem, its characterization and effects on particular alloy classes", Vol. 1. Woodhead Publishing, (2012).
- [6] O. Barrera, D. Bombac, Y. Chen, T. D. Daff, E. Galindo-Nava, P. Gong, D. Haley, R. Horton, I. Katarov, J. R. Kermod, C. Liverani, M. Stopher, F. Sweeney, "Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum", *Journal of Materials Science*, (2018).
- [7] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Hydrogen trapping sites in aisi 316l and aisi 446 stainless steels", 7^o Edition of International Conference on Emerging Trends in Materials Science and Nanotechnology, Rome, Italy, (2018).
- [8] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Efecto del hidrógeno y los tratamientos térmicos sobre la respuesta en tracción en aceros inoxidable aisi 316l y aisi 446", 19^o Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM, Valdivia-Chile, (2019).
- [9] K. Kyung-Shik, K. Jee-Hyun, K. Sung-Joon, "Effect of grain boundary carbide on hydrogen embrittlement in stable austenitic stainless steels", *ISIJ International*, Vol. 59, No. 6, pp. 1136 – 1144, (2019).
- [10] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Estudio de la precipitación de fases en aceros inoxidable y su interacción con el hidrógeno", 6^o Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina, (2017).
- [11] M. Truschner, J. Deutsch, G. Mori, A. Keplinger, "Cathodic and anodic stress corrosion cracking of a new high-strength CrNiMnMoN austenitic stainless steel", *Metals* 2020,10,1541;doi:10.3390/met10111541, (2020).
- [12] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Efecto de los Tratamientos Térmicos en la Estabilidad de Carburos en Aceros Inoxidables AISI 316 y AISI 446", 17^o Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM, Copiapó-Chile, (2018).
- [13] M. Murata, H. Tanaka, F. Abe, H. Irie, *Key Eng. Mater.* 171-174, 513-520, (2000).
- [14] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "*Salt spray test on aisi 316l stainless steel*", *Journal of Metallurgy Engineering and Technology (JMET)*. Vol. 1, número 1, pág. 1 a 6, (2020).
- [15] M. N. Inés, G. A. Mansilla, "Corrosión acelerada de acero inoxidable aisi 316l", 7^{mo} Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Rosario, Santa Fe. Argentina, (2019).
- [16] Y. Murakami, T. Kanezaki, Y. Mine, "Hydrogen effect against hydrogen embrittlement", *Metall Mater Trans A*; Vol. 41 (10): 2548-62. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0275-6>, (2010).
- [17] A. Das, S. Tarafder, "Geometry of dimples and its correlation with mechanical properties in austenitic stainless steel", *Scripta Materialia*, Vol. 59, 1014-1017, (2008).
- [18] G. R. Jr. Caskey. *Microstructural Science*, Vol. 9, 413-419, (1981).
- [19] E. D. Merson, V. A. Poluyanov, D. L. Merson, A. Y. Vinogradov, "About the Nature of Quasi-Cleavage in Low-Carbon Steel Embrittled with Hydrogen", *Metal Science and Heat Treatment* Vol. 61, 191-195, (2019).
- [20] T. Schober, C. Dieker, "Observation of Local Hydrogen on Nickel Surfaces", *Metallurgical Transactions A*, Vol.14A, 2440-2442, (1983).

Índice de trabajos de estudiantes de grado *(por orden de inscripción)*

Código	Trabajos y autoría	Pág.
IG09-001	LA INTERACTIVIDAD COMO FORMA DE APRENDIZAJE Bovo, S.; Pipino, H.	11
IG09-002	REMOCIÓN DE CROMO EN SOLUCIÓN MEDIANTE LA ADSORCIÓN EN ARCILLAS NATURALES Y MODIFICADAS QUÍMICAMENTE Maskavizan, A.; Centurión, E.; Romano, M.; Corne, V.; García, M.	17
IG09-003	INFLUENCIA DE LA POLARIZACIÓN EN LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO Maskavizan, A.; Santaya, M.; Ascolani Yael, J.	23
IG09-004	COMPORTAMIENTO DE LAS PROTEÍNAS PRESENTES EN MALTA DURANTE LA PRODUCCIÓN DE CERVEZA Y SU IMPACTO EN EL PRODUCTO FINAL Bertune, S.; D'Ortona, K.; Recoaro, A.; Sartori, M.; Martinet, R.	29
IG09-005	ESTUDIO COMPARATIVO DE ALTERACIONES EN EL ESPECTRO VIBRATORIO DE BANCO DE ENSAYO DE VIBRACIONES ROTATIVO POR FALLAS COTIDIANAS EN MÁQUINAS INDUSTRIALES Ranzato, F.; Conte, D.; Zorzoli, E.	35
IG09-006	ANÁLISIS DE PREFACTIBILIDAD PARA LA INSTALACIÓN DE UN PARQUE EÓLICO PARA LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA E HIDRÓGENO VERDE Colacilli, T.; Lucioni, E.	41
IG09-007	COMPORTAMIENTO AL DESGASTE POR FRETTING DE RECUBRIMIENTOS PVD TiN POR ARCO DE PLASMA DEPOSITADOS SOBRE AISI 316L NITRURADO Cabana Aranda, F.; Quintana, J.; Vaca, L.	47
IG09-008	ESTUDIO DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE MARTENSITICO AISI 420 NITRURADO Y RECUBIERTO Sandoval, L.; Dalibon, E.; Quintana, J.	53
IG09-009	ESTACIÓN TERRENA PARA LA OBTENCIÓN DE IMÁGENES SATELITALES Busano, F.; Ribero, F.; Mapelli, R.; DAVIS, E.; Bernardi, E.	59
IG09-010	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA EN LA DETERMINACIÓN DE FOSFATO EN AGUA DE CONSUMO MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR Miloc, D.; Contro, B.; Carletti, O.; Gariglio, J.; Sarmiento, P.	65
IG09-011	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UNA BOMBA PERISTÁLTICA DE CAUDAL VARIABLE PARA SU APLICACIÓN EN TÉCNICAS ANALÍTICAS DE LABORATORIO Bea, L.; Córdoba, F.; Mercol, J.; Taverna, M.; Bernard, M.	71
IG09-012	DESARROLLO DE UN PROTOTIPO DE TITULADOR AUTOMÁTICO: VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDICIÓN DE PH Depetris, L.; Anchino, L.; Pettiti, J.; Sanmartino, M.; Daniele, F.	77
IG09-013	ENCRIPCIÓN DE DATOS MEDIANTE EL CIFRADO DE HILL: RECURSO DIDÁCTICO PARA MATRICES INVERTIBLES Cancellieri, L.; Savoie, L.; Klimovsky, E.; Gaitán, M.	83
IG09-014	SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS TERMORRÍGIDOS BIOGÉNICOS OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE SOJA EPOXIDADO Y ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS NATURALES Bonetto, T.; Mongi, M.; Gonzalez Estevez, V.; Moyano, S.; Picchio, M.	89
IG09-015	DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE FILTROS EN TECNOLOGÍA MICROSTRIP Bollatti, D.; Panero, J.	95
IG09-016	DISEÑO PARAMÉTRICO CON OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CÚPULAS GEODÉSICAS EXPUESTAS AL VIENTO Bonetto, R.; Begliardo, H.	101

Código	Trabajos y autoría	Pág.
IG09-017	HIDROGELES SUPRAMOLECULARES TERMO-REVERSIBLES BASADOS EN ALCOHOL POLIVINÍLICO Y COMPUESTOS FENÓLICOS Huanca, E.; Cabrera, S.; Chesta, A.; Baccifava, R.; Picchio, M.	107
IG09-018	ANÁLISIS DE MÉTODOS DE INTELIGENCIA ARTIFICIAL PARA LA REDUCCIÓN DE INCERTIDUMBRE Chirino, P.; Galdamez Bilardi, M.; Caymes-Scutari, P.; Bianchini, G.	113
IG09-019	GENERADOR DE ONDAS ARBITRARIAS Mondino, F.; Panero, J.	119
IG09-020	MEDIDOR DE MOTORES ELÉCTRICOS Mondino, F.; Panero, J.	125
IG09-021	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN UP-CONVERTER DE 40 MHz A 920 MHz Bollatti, D.; Panero, J.	129
IG09-022	APORTES DE LAS LÍNEAS MICROSTRIPS COMO MÉTODO DIDÁCTICO EN EL ESTUDIO DE LOS STUBS Grosso, M.; Cejas, M.	135
IG09-023	DISEÑO DE ENSAYO PARA LA DETERMINACION DE LA TASA DE ENSUCIAMIENTO DE SUPERFICIES MODIFICADAS DE ACERO INOXIDABLE Arcas, F.; Gómez Sánchez, A.	141
IG09-024	CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ANÓDICAS SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 304 Sanchez, E.; Gómez Sánchez, A.	147
IG09-025	EFFECTO DE LA REGULACIÓN DE CARGA EN LA ADSORCIÓN DE MACROPÉPTIDO DE LA CASEÍNA SOBRE UN SUBSTRATO CARGADO, UN ESTUDIO COMPUTACIONAL Achetoni, M.; Blanco Andres, P.; Baieli, M.; Narambuena, C.	153
IG09-026	ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DE INSERCIÓN DEL PROGRAMA PROSUMIDORES Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA A GRAN ESCALA EN RED DE DISTRIBUCIÓN DE 13,2 kV DE LA CIUDAD DE SANTO TOMÉ Sanseverinatti, C.; Muller, M.; Manassero, U.; López, D.; Marelli, P.	159
IG09-027	DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA ÓPTIMA PARA EL TERMOSELLADO DE BOLSAS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD Marchese, J.; Bernard, M.	165
IG09-028	EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE UN RECUBRIMIENTO PVD DEPOSITADO SOBRE UN ACERO INOXIDABLE NITRURADO Schierloh, G.; Cabana Aranda, F.; Dalibon, E.; Brühl, S.	171
IG09-029	PARALELIZACIÓN DE REDES NEURONALES EN EL ÁMBITO DE LA VISIÓN COMPUTACIONAL Galdamez Bilardi, M.; Chirino, P.; Caymes-Scutari, P.; Bianchini, G.	177
IG09-030	CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA AL DESGASTE EROSIVO COMO FACTOR DE ELECCIÓN DE MATERIALES PARA MÁQUINAS Y EQUIPOS DE LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN Lozano Rus, M.; Barella, J.; Victorio Vallaro, J.; Lucioni, E.; Fernández, H.	183
IG09-031	CÓMPUTO PARALELO PARA LA RESOLUCIÓN DE LA MULTIPLICACIÓN DE MATRICES DE GRAN TAMAÑO Díaz Acevedo, K.; Ponce de León, A.; Caymes-Scutari, P.; Bianchini, G.	189
IG09-032	ANÁLISIS DE LA DEMANDA FUTURA DE AGUA EN LA CUENCA DEL RÍO DIAMANTE: UN ESTUDIO PROSPECTIVO Pallares Lopez, V.; Biondi, L.	195
IG09-033	DIAGNÓSTICO INTEGRAL DEL ARBOLADO URBANO EN LA CIUDAD DE SAN RAFAEL (MENDOZA, ARGENTINA) Villatoro, M.; Sanchez, A.; Castro, F.; Biondi, L.	201

Código	Trabajos y autoría	Pág.
IG09-034	OBTENCIÓN DE ÁRIDOS POR EXTRACCIÓN DIRECTA EN YACIMIENTOS ALUVIONALES PARA SER USADOS EN MEZCLAS ASFÁLTICAS Butynski, I.; Loria, E.; Soengas, C.	207
IG09-035	DETERMINACIÓN DE PRESIONES EN SILOS AGRUPADOS Farandato, P.; Turino, M.; Mónaco, H.; Begliardo, H.	213

Índice de trabajos de estudiantes de posgrado *(por orden de inscripción)*

Código	Trabajos y autoría	Pág.
IP09-001	EFFECTO DEL SECADO INDUSTRIAL SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA, CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y COMPUESTOS BIOACTIVOS DEL KALE (BRASSICA OLERACEA L. VAR. SABELLICA) Lingiardi, N.; Galante, M.; Mondino, M.; Ciappini, M.	221
IP09-002	ALGORITMOS DE DIFFIE-HELLMAN Y RSA COMO BASE DE PROTOCOLOS CRIPTOGRAFICOS Colliard Schneider, C.; Vaira, S.	227
IP09-003	OXIDACIÓN CATALÍTICA DE ESTIRENO MEDIANTE EL EMPLEO DE ÓXIDOS MIXTOS ALCALINOS Ortenzi, G.; Pierella, L.; Leal Marchena, C.	233
IP09-004	ADSORCION DE LISOZIMA SOBRE SUBSTRATOS CARGADOS ELECTRICAMENTE: UN ESTUDIO MEDIANTE SIMULACIONES DE MONTE CARLO Franchetti, M.; Centres, P.; Ferraris, M.; Campderrós, M.; Nambuena, C.	239
IP09-005	INTERACCIÓN DE α -LACTOALBUMINA CON CADENAS DE POLIELECTROLITOS DE DIVERSA NATURALEZA: UN ESTUDIO MEDIANTE SIMULACIONES COMPUTACIONALES Torres, P.; Boeris, V.; Nambuena, C.	245
IP09-006	EFFECTO DEL USO DE CATALIZADORES ÁCIDOS SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN LA PIRÓLISIS DE RESIDUOS PROVENIENTES DEL PROCESAMIENTO DE SORGO Poncio, C.; Mayer, S.; Guiñazu, N.; Cabana, L.; Falcon, H.	251
IP09-007	INCIDENCIA DEL HIDRÓGENO ATRAPADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE ACERO INOXIDABLE AISI 316L TRATADO TÉRMICAMENTE Inés, M.; Mansilla, G.	257

idetec)2020

Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia



Secretaría de Ciencia,
Tecnología y Posgrado



UTN VILLA MARIA

Comité Organizador

Presidente:
Ing. Pablo Rosso

Coordinador:
Ing. José Catalano

Vicepresidente:
Ing. Franco Salvático

Integrantes:
Dr. Eduardo Romero

Dra. Gabriela Peretti

Mg. Carlos Tais

Ing. Huber Fernández

Secretario Ejecutivo:
Ing. Marcelo Cejas

Mg. Luis Toselli

Dr. Jorge Palombarini

Ing. Gaspar Cena

Dr. Eldo J. Lucioni

Cr. Sergio Gilabert

Ing. David Belamate

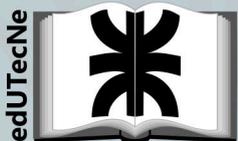
Mg. Miguel A. Rosa

Sr. Gonzalo Giorgis

Secretarios:

Ing. Javier Gonella

Ing. Fabian Sensini



CiN REUN

Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional Villa María
Av. Universidad 450 - Villa María, Córdoba
idetec@frvm.utn.edu.ar

Junio de 2021

ISBN 978-987-4998-69-9



9 789874 998699