

F. R. Córdoba

IV

## Jornada de Intercambio y Difusión de los Resultados de Investigaciones de los Doctorados en Ingeniería

Universidad Tecnológica Nacional

Jornada de Intercambio y Difusión de los Resultados de Investigaciones de los Doctorados en Ingeniería / coordinación general de Marcelo Martín Marciszack ; dirigido por Oscar Alfredo Anunziata... [et al.]. - 1a ed . - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : edUTecNe, 2019.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-4998-33-0

1. Ingeniería Electrónica. 2. Ingeniería Química. 3. Ingeniería de Sistemas. I. Marciszack, Marcelo Martín, coord. II. Anunziata, Oscar Alfredo, dir. III. Título.

CDD 620.007

# Propuesta de Test Funcional y Estructural para Filtros Analógicos Embebidos en Hardware Reconfigurable Basadas en Análisis de Respuesta Transitoria

## Functional and Structural Test Proposal for Analog Filters Embedded in Reconfigurable Hardware Based on Transient Response Analysis

Presentación: 11/10/2019

### Doctorando:

**Emanuel Dri**

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María

emanueldri@frvm.utn.edu.ar

### Director/es:

**Dr. Eduardo Romero**

**Dra. Gabriela Peretti**

### Resumen

En este trabajo se presenta una estrategia de test basada en análisis de respuesta transitoria para filtros analógicos de capacidades commutadas embebidos en dispositivos PSoC1 de Cypress® Semiconductor. La propuesta es de bajo costo y puede ser usada para mantenimiento en campo. La solución de test consiste en establecer bloques reconfigurables analógicos de PSoC1 como filtros pasabajos de segundo orden y evaluar su respuesta transitoria. El estímulo de entrada se genera internamente, mientras que la respuesta se procesa mediante un osciloscopio y posteriormente con una PC. Se demuestra experimentalmente que la estrategia es capaz de determinar especificaciones del filtro bajo test con bajo error y dispersión. Asimismo, es capaz de detectar en su totalidad fallas introducidas mediante reconfiguración de recursos del dispositivo. No obstante, para evaluar la capacidad de detectar fallas en componentes que no son accesibles para el usuario, se plantea un modelo de simulación de los circuitos bajo test. Los resultados preliminares señalan un buen grado de correlación entre el filtro real y el simulado, con y sin fallas.

Palabras claves: Método de análisis de respuesta transitoria, test de circuitos embebidos de señales mixtas, test funcional, test estructural, test de filtro analógico embebido.

### Abstract

This work introduces a low-cost test strategy based on transient response analysis for analog filters embedded in Cypress® Semiconductor PSoC1 devices. The proposal has associated a low cost and can be used for field maintenance. The test solution consists of setting PSoC1 reconfigurable blocks as second-order low pass filters and evaluating their transient response. Test stimuli are generated internally, while the response is processed using an oscilloscope and next, on a PC. The ability of the strategy to determine filter specifications with low errors and dispersions is demonstrated experimentally. Furthermore, it can detect all faults introduced by the reconfiguration of the device resources. However, to evaluate its capability of detecting faults in components not accessible by the user, a simulation model of the circuits under test is proposed. Preliminary results indicate a good degree of correlation between the real and the simulated filter, with and without faults.

Keywords: Transient response analysis method, embedded mixed-signal circuit testing, functional test, structural test, analog filter test.

### 1. Introducción

El hardware reconfigurable se caracteriza por poseer una matriz de elementos de circuito con interconexiones que dependen de valores presentes en estructura de memoria reprogramable. Ello permite al usuario diseñar circuitos que pueden ser modificados a partir de una rescritura en memoria. Asociadas a esta flexibilidad existen numerosas

ventajas, tales como reducción del costo de producción y consumo energético de productos finales mediante la sustitución de múltiples componentes discretos por un solo circuito integrado e implementar estrategias tolerantes a fallos [1].

Sin embargo, esa misma flexibilidad también dificulta el test de estos dispositivos, porque son capaces de implementar una gran cantidad de topologías que deben probarse para garantizar que están exentas de fallas. Adicionalmente, la mayoría de sus componentes no son accesibles desde el exterior, limitando en consecuencia su controlabilidad y observabilidad. Por otro lado, los circuitos configurables cuya naturaleza es de carácter analógica o de señal mixta presentan dificultades para el test que son inherentes a su naturaleza. Estas son el procesamiento de señales continuas [1] y a que sus componentes suelen formar bucles de realimentación, lo que imposibilita en la mayoría de los casos probarlos por separado. Debido a esto, existen escasos trabajos que direcconen el test de circuitos analógicos configurables embebidos (EACCs, *embedded analog configurable circuits*), entre los cuales destacan [2–6].

Una aplicación frecuente de los sistemas embebidos es el procesamiento de señales, que generalmente requiere de filtrado analógico. Por eso algunas plataformas de sistemas en chip proveen EACCs capaces de implementar filtros, haciendo necesario contar con soluciones de test adecuadas para este tipo de circuitos. Una estrategia de test de bajo costo para filtros analógicos es el método de análisis de respuesta transitoria (TRAM, *transient response analysis method*) [7]. Este se basa en provocar al circuito bajo test (CUT, *circuit under test*) una respuesta en el tiempo sub-amortiguada y evaluar si sus atributos se encuentran dentro de rangos asociados a su operación nominal libre de fallas. En caso contrario, se asume que se han detectado fallas.

En este trabajo se presenta una estrategia de test en campo de bajo costo para EACCs, adoptando como caso de estudio los dispositivos PSoC1 de Cypress® Semiconductor. PSoC1 es una plataforma de sistema en chip, que cuenta con un microcontrolador de 8 bits, junto con bloques digitales y analógicos (EACCs) reconfigurables. La solución de test que proponemos consiste en configurar los EACCs como filtros pasabajos de segundo orden de capacidades comutadas (SC, *switched capacitor*) y evaluarlos empleando TRAM. A fin de probar la aplicabilidad de la estrategia que proponemos, los esfuerzos se enfocaron en explorar la aplicabilidad de TRAM como test funcional y como test estructural.

## 2. Test funcional utilizando TRAM

La propuesta de TEST utilizando TRAM se utiliza para determinar las especificaciones del filtro bajo test con un enfoque de tipo funcional. De esta forma, se considera que un circuito no tiene fallas si satisface sus especificaciones establecidas previamente. Resultados de esta propuesta se presentaron en [8].

### a. Filtros bajo test

La Figura 1 muestra la topología de filtro pasabajos SC de segundo orden escogida en el estudio [9]. Estos filtros utilizan dos bloques analógicos de la plataforma, que se señalan en la figura mediante recuadros. Los nodos de entrada y salida se simbolizan como  $V_{in}$  y  $V_{out}$  respectivamente.  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$  son señales de reloj de igual frecuencia ( $f_s$ ), no solapadas, que comutan el estado de las llaves. Estas se rotulan, en la figura, con la letra S seguida de un número. Durante la operación normal del filtro las llaves S11 y S12 permanecen cerradas. Estas son aprovechadas por otras topologías implementables sobre los EACCs, como amplificadores SC y comparadores SC. Los capacitores del esquema representan arreglos de capacitores de 80fF, que es la capacidad base del chip [10]. Los capacitores C1 a C4 pueden adoptar múltiplos enteros la capacidad base entre 0 y 31 veces, mientras que CA y CB solamente admiten 16 o 32 veces dicho valor.

A partir de las especificaciones señaladas en la Tabla 1 se generó la configuración de filtro de la Tabla 2, tomando partido de un asistente de diseño de filtros incluido en el entorno de desarrollo provisto por el fabricante. Esta misma configuración se usó en este y los demás estudios del presente trabajo.

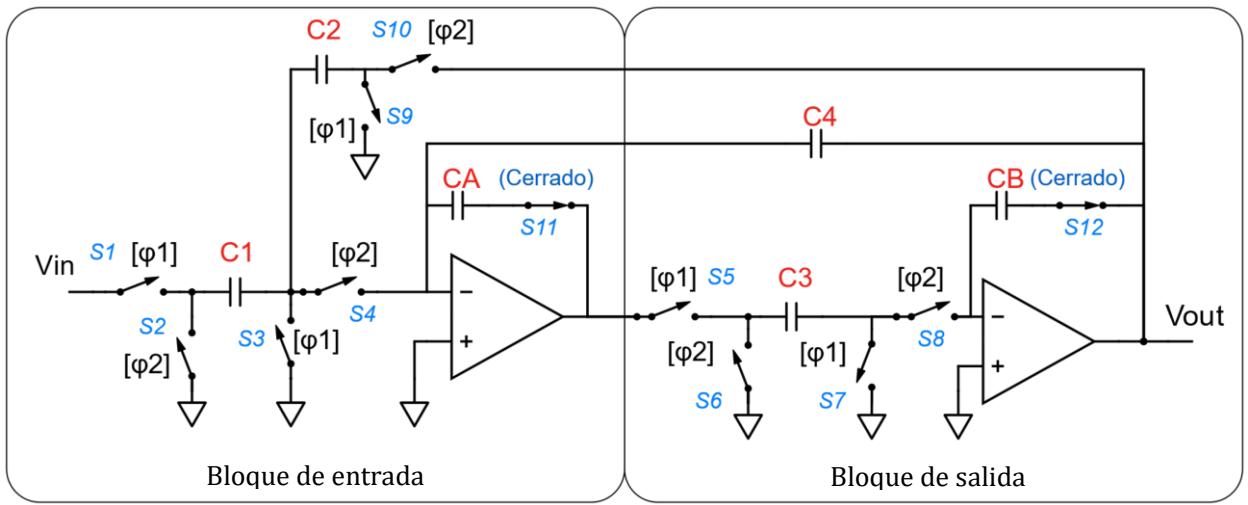


Figura 1. Diagrama esquemático de los filtros pasabajos en PSoC1

Tabla 1. Especificaciones del filtro bajo test

Característica	Valor
Aproximación	Chebyshev 1dB
Frecuencia -3dB [Hz]	2552.5
Rizado en la banda de paso [V/V]	1.14
Ganancia DC [V/V]	1.0
$\omega_p$ [rad/s]	12685
Qp	0.98

Tabla 2. Configuración del filtro bajo test

Capacitores (múltiplos de 80fF)						fs
C1	C2	C3	C4	CA	CB	
1	1	4	16	32	32	200KHz

### b. Configuración experimental y procedimiento de análisis de datos

El tipo de estímulos necesario para excitar filtros pasabajos en TRAM es una entrada en escalón. Para minimizar los requerimientos instrumentales, esta se produjo dentro del chip implementando un generador de señales sobre un EACC libre. Empleando recursos analógicos adicionales del chip se condujeron los estímulos de test hacia los filtros bajo prueba, y su respuesta hacia un pin de salida. La Figura 2 muestra una respuesta transitoria típica.  $V_{ini}$  y  $V_{final}$  representan las tensiones estacionarias,  $V_{peak}$  la tensión de pico, Tp el tiempo de pico y OS es el porcentaje de sobreimpulso.

Un osciloscopio digital fue empleado como medio de adquisición de datos, los cuales se recolectaron en una computadora conectada a este mediante su interfaz VISA para posteriormente analizarlos. Mediante un script en MatLab se determinaron los atributos de la Figura 2 a partir de las formas de onda recolectadas, los cuales se usaron para calcular las especificaciones de los filtros [11]: ganancia K, frecuencia de polo  $\omega_p$  y factor de calidad Qp. A partir de estos tres parámetros es posible reconstruir, también, la función de transferencia del filtro y usarla para obtener por simulación otros dos de interés: la frecuencia -3dB  $F_c$  y el rizado en la banda de paso  $M_r$ .

La topología de la Figura 1 admite 14 implementaciones posibles dentro del arreglo EACCs del chip. Cada una de ellas fue replicada en 8 chips PSoC1 CY8C29466-PXI y evaluada mediante la estrategia propuesta. En cada caso se recolectaron y analizaron 100 formas de onda de forma automatizada. Para mitigar los efectos del ruido en las mediciones se configuró el osciloscopio para promediar 128 veces las formas de onda capturadas antes devolverlas hacia la computadora.

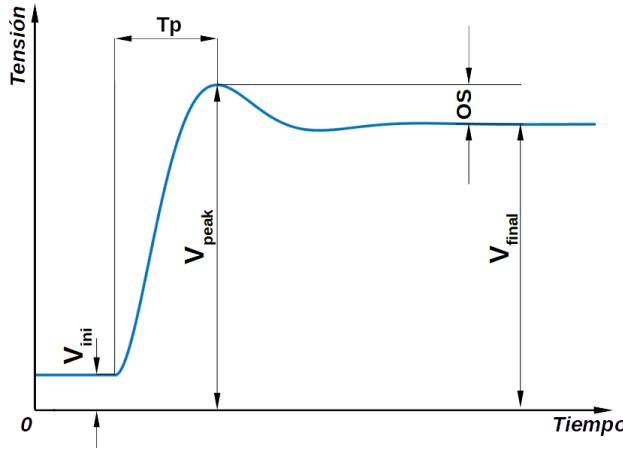


Figura 2. Atributos de la respuesta transitoria de los filtros bajo test

### c. Resultados experimentales

La Tabla 3 muestra los valores de las especificaciones determinados a través de la aplicación de la estrategia propuesta resumidos para todo el conjunto de muestras (11200 formas de onda). Se señala como dispersión global a la relación rango a media de toda la población.

Tabla 3. Valores de las especificaciones medidas experimentalmente

	<b>K [V/V]</b>	<b>Qp</b>	<b><math>\omega_p</math> [rad/s]</b>	<b>Fc [Hz]</b>	<b>Mr [dB]</b>
<b>Máximo</b>	1.001	0.990	13185.5	2632.9	1.147
<b>Promedio</b>	0.978	0.982	12924.9	2593.8	1.141
<b>Mínimo</b>	0.965	0.961	12650.0	2543.4	1.126
<b>Dispersión global</b>	3.74%	2.93%	4.14%	3.45%	1.89%

La tabla muestra que las especificaciones muestran una dispersión menor al 4,5% para toda la población de mediciones y una desviación máxima respecto a sus valores teóricos (Tabla 1) menor al 4%. El alto grado de convergencia y las bajas desviaciones halladas en estos resultados permiten señalar que el método de test es compatible con esta categoría de filtros embebidos. Asimismo, la baja carga instrumental de la estrategia propuesta (un osciloscopio y una computadora portátil) hace compatible su uso como test de mantenimiento en campo.

## 3. Test estructural utilizando TRAM

### a. Conceptos generales

El paradigma de test estructural considera la detección de fallas sobre la estructura y componentes del CUT. El mismo setup experimental presentado en la sección 2 se utiliza para evaluar la capacidad de TRAM para detectar fallas estructurales. En particular, se direcciona el test a la detección de fallas en los capacitores y en las llaves del filtro. Para cada falla considerada, se realiza una medición de la respuesta del filtro y se computan los parámetros de test (PT)  $T_p$ ,  $K$  y porcentaje de sobreimpulso  $OS\%$ , el cual se calcula mediante la expresión (1), a partir de los atributos  $V_{ini}$ ,  $V_{fin}$  y  $V_{peak}$ . Se asume que se detecta la falla si alguno de sus PTs está fuera de los rangos obtenidos mediante mediciones experimentales en varios chips, que se señalan en la Tabla 4.

$$OS\% = \frac{V_{peak} - V_{fin}}{V_{fin} - V_{ini}} \times 100\% \quad (1)$$

Tabla 4. Rangos de los valores de los PTs obtenidos experimentalmente

<b>OS%</b>	<b>K [V/V]</b>		<b>Tp [μs]</b>	
Máximo	Máximo	Máximo	Máximo	Máximo
15,909%	14,760%	1,001	0,965	288,102
				Mínimo
				277,830

Dado que no es posible inyectar experimentalmente todas las fallas consideradas en este trabajo, debe recurrirse a una inyección de fallas por simulación. Sin embargo, esta evaluación requiere de modelos de simulación de PSOC1, los cuales no son provistos por el fabricante. A fin de brindar una solución a esta circunstancia se abordó el desarrollo de

un modelo de PSoC1 en SPICE, a partir de la información funcional disponible de los componentes de los EACCs y diagramas esquemáticos de alto nivel de abstracción presentes en la documentación del fabricante [19]. El modelo de simulación desarrollado se verificó contrastándolo con la respuesta escalón de los filtros reales libres de fallas con la configuración de la Tabla 2. La Figura 3 muestra la forma de onda de respuesta transitoria de un filtro de PSoC1 superpuesta la del modelo de simulación.

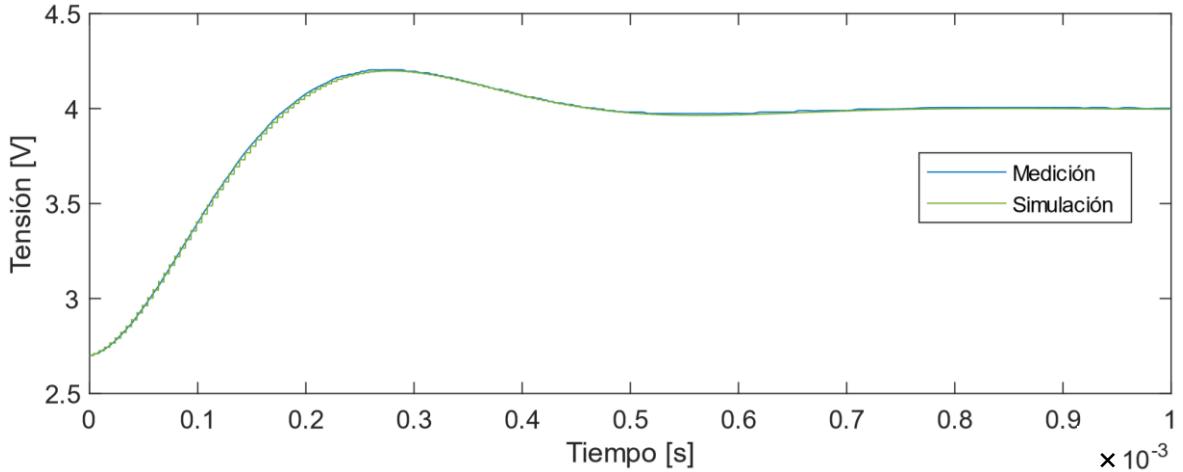


Figura 3. Comparación entre la respuesta de un filtro de PSoC1 y la del modelo de simulación

### b. Resultados experimentales

En una primera instancia de evaluación, se consideraron únicamente aquellas fallas que pueden ser configuradas en el dispositivo. De esta forma, se pueden contrastar resultados de laboratorio con los obtenidos por simulación utilizando el modelo desarrollado. La Tabla 5 presenta los valores de fallas en capacitores. Los valores de los capacitores se expresan como múltiplos de 80fF y la notación de los casos representa la variación introducida sobre la configuración de la Tabla 1. Cada uno de los casos de fallas computados exhibió un alto grado de correlación en las simulaciones respecto a los filtros reales. Estos resultados, si bien son preliminares, auguran la posibilidad de utilizar el modelo propuesto [12].

Tabla 5. Casos de falla evaluados

Caso	C1+1	C2+1	C3-1	C3+1	C4-1	C4+1	CA/2	CA/2
Capacitor	C1	C2	C3	C3	C4	C4	CA	CB
Valor	2	2	3	5	15	17	16	16

La Figura 4 muestra la forma de onda libre de fallas de uno de los filtros bajo test (trazo grueso) superpuesta a algunos de los casos de falla evaluados.

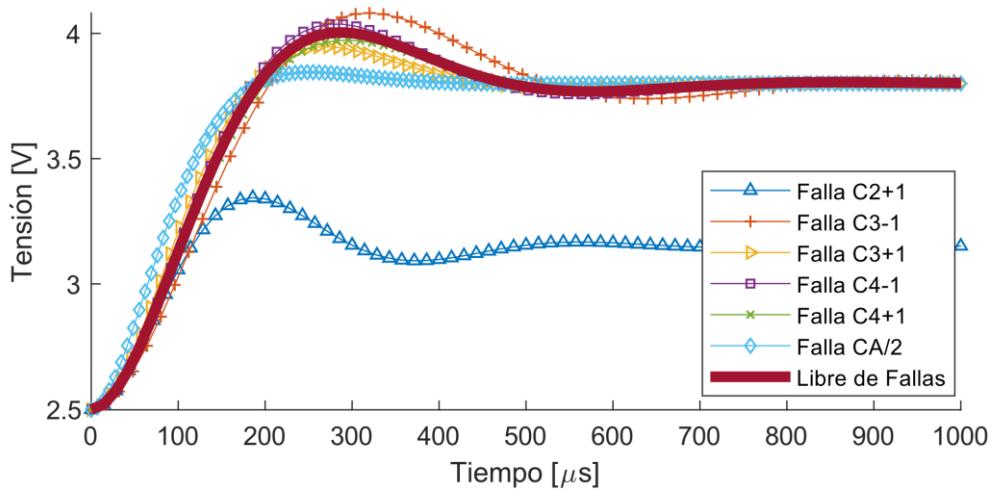


Figura 4. Forma de onda libre de fallas superpuesta a varios casos de falla

Como resultado de este estudio se pudieron detectar todas las fallas inyectadas, lo cual resulta auspicioso para la aplicación de este método a tests estructurales en este tipo de filtros. Sin embargo, la población de fallas aquí evaluadas está limitada a casos que se pueden inyectar desde el nivel de usuario, existiendo varios componentes de los filtros de

PSoC1 que no fueron accesibles en este estudio. Estos serán abordados en un trabajo futuro mediante simulaciones de fallas sobre el modelo desarrollado.

#### 4. Conclusiones

En este trabajo presentamos estrategias de test de bajo costo para filtros analógicos embebidos en dispositivos PSoC1. Mediante procedimientos experimentales se evaluó la compatibilidad de TRAM como test funcional y estructural, obteniéndose resultados auspiciosos para la implementación del método en ambos casos. Asimismo, la baja carga instrumental de las estrategias presentadas viabiliza su utilización para mantenimiento en campo. Finalmente, se presentó un modelo de simulación que facilita estudios futuros de tests estructurales.

#### 5. Referencias

- [1] L.-T. Wang, C.E. Stroud, N.A. Touba, *Wang, System-on-Chip Test Architectures, Nanometer Design for Testability*, 1st ed., Morgan Kaufmann, Amsterdam, 2008.
- [2] T.R. Balen, A.Q. Andrade, F. Azaïs, M. Lubaszewski, M. Renovell, Applying the Oscillation Test Strategy to FPAA's Configurable Analog Blocks, *J. Electron. Test.* 21 (2005) 135–146. doi:10.1007/s10836-005-6143-4.
- [3] T.R. Balen, J.V. Calvano, M.S. Lubaszewski, M. Renovell, Built-In Self-Test of Field Programmable Analog Arrays based on Transient Response Analysis, *J. Electron. Test.* 23 (2007) 497–512. doi:10.1007/s10836-007-5004-8.
- [4] G. Pereira, A. Andrade, T.R. Balen, M. Lubaszewski, F. Azais, M. Renovell, Testing the interconnect networks and I/O resources of field programmable analog arrays, *Proc. IEEE VLSI Test Symp.* (2005) 389–394. doi:10.1109/VTS.2005.85.
- [5] A. Laknaur, S.R. Durbha, H. Wang, Built-in-self-testing techniques for programmable capacitor arrays, *J. Electron. Test. Theory Appl.* 22 (2006) 449–462. doi:10.1007/s10836-006-9459-9.
- [6] S. Shah, J. Hasler, Tuning of Multiple Parameters with a BIST System, *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.* 64 (2017) 1772–1780. doi:10.1109/TCSI.2017.2652123.
- [7] A. Laprovitta, G. Peretti, E. Romero, S. Mourad, A low-cost configurability test strategy for an embedded analog circuit, *Microelectronics J.* 43 (2012) 745–755. doi:10.1016/j.mejo.2012.07.009.
- [8] J. V Calvano, V.C. Alves, M. Lubaszewski, Fault detection methodology for second order filters using compact test vectors transient analysis, in: *Proc. Third Int. Work. Des. Mix. Integr. Circuits Appl. (Cat. No.99EX303)*, 1999: pp. 18–24. doi:10.1109/MMICA.1999.833585.
- [9] E. A. Dri, G. M. Peretti, E. A. Romero, A low-cost test strategy based on transient response method for embedded reconfigurable filters, Enviado a *Int. J. Electron.* (2019).
- [10] Two-Pole Low-Pass Filter Datasheet LPF2, V 4.10, Cypress Semiconductor, San Jose, CA, 2013.
- [11] CY8C29466/CY8C29566/CY8C29666/CY8C29866, PSoC® Programmable System-on-Chip™ Datasheet, San Jose, CA, 2017.
- [12] K. Ogata, *Modern control engineering*, Fifth ed., Prentice-Hall, New Jersey, 2010.
- [13] E.A. Dri, E.A. Romero, G.M. Peretti, Detección de fallas estructurales en secciones analógicas configurables de sistemas en chip, in: *Jornadas Cienc. y Técnica CyTAL*, Universidad Tecnológica Nacional, Villa María - Cba (Argentina), 2018: pp. 123–128.

# Exploración eficiente de ambientes no estructurados con robots heterogéneos

Efficient exploration of unstructured environments

using heterogeneous robots

Presentación: 00/00/0000

Doctorando:

**Martin Nievas**

Centro de Investigación en Informática para la Ingeniería – CIII (Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba)

martin.nievas.ar@gmail.com

Director/es:

**Gastón R. Araguás, Claudio J. Paz**

## Resumen

En robótica, la generación de un mapa es un elemento muy importante en la exploración, ya que le permite al robot desplazarse a través del entorno sin colisionar con los obstáculos. En este trabajo se presenta una introducción al concepto de exploración y los mapas comúnmente utilizados. Se exponen algunas de las dificultades encontradas en el ambiente de la robótica para la implementación de algoritmos de exploración en simuladores, y como pueden ser solucionadas mediante la utilización de contenedores Docker. Finalmente se presenta parte del trabajo actualmente en desarrollo, destinado a mejorar el tiempo de búsqueda y almacenamiento de los nodos de un mapa topológico, mediante una tabla de Hash.

Palabras claves: Exploración, Robots, Ambientes no estructurados, Mapas topológicos.

## Abstract

In robotics exploration, the map generation is a very important task, since it allows the robot to move through the environment without colliding with the obstacles. This paper presents an introduction to the concept of exploration and the representations commonly used in maps. Some of the difficulties encountered in the robotics environment for the implementation of exploration algorithms in simulators are exposed, and how they can be solved by using Docker containers. Finally, part of the work currently under development is presented, aimed at improving the search and storage time of the nodes of a topological map, using a Hash table.

Keywords: Robotic exploration, Topological maps, Unstructured environments,

## Introducción

Las horas y los días iniciales de un desastre son los más importantes en el rescate de sobrevivientes (Huder, R. C., 2013), por lo que es importante contar con un procedimiento de contingencia. Contar con una red de robots para colaborar con los rescatistas, puede mejorar la posibilidad de supervivencia para las personas atrapadas en ella. Además, con la ayuda de múltiples robots, el área puede ser explorada de forma más rápida, dando un tiempo valioso a los equipos médicos para atender a las víctimas. Por lo tanto, existe una clara necesidad de robots de búsqueda y rescate que puedan ser liberados inmediatamente después de un desastre en el que las condiciones sean demasiado peligrosas y confinadas para que personas y perros comiencen a buscar víctimas.

En comparación con los trabajadores y perros de búsqueda y rescate entrenados, los robots tienen muchas ventajas. Entre ellas se puede diferenciar que un robot de rescate, a diferencia de su contra parte humana, no sufrirá de estrés ni de fatiga (Burke, J. L., 2004). Por otro lado, los robots de rescate pueden ser desplegados en grandes cantidades, mientras que los profesionales de rescate con experiencia y los perros de rescate entrenados son recursos escasos cite (Casper J., 2003). Por

último, se puede considerar que los robots son recursos prescindibles, pero los humanos y perros de rescate no: si un robot de rescate es dañado, puede ser reparado o reemplazado fácilmente. Pero la pérdida de trabajadores de rescate podría ser muy difícil debido a su relación dentro de la sociedad (Casper J., 2003).

Debido a que los entornos de desastres urbanos son desordenados, no estructurados e impredecibles es difícil para los robots explorar y navegar de forma autónoma (Casper J., 2003). El proceso de exploración puede ser interpretado como un proceso de navegación, mediante el cual un robot en un entorno desconocido, construye un modelo del medio ambiente.

Dependiendo de la aplicación, del entorno y del tipo de robot entre otras cosas, los problemas asociados a la navegación son muy diversos.

Un algoritmo de exploración puede ser definido como un procedimiento iterativo que consiste en una selección de un nuevo objetivo y una navegación hacia este objetivo. Tal algoritmo finaliza siempre que se cumpla la condición definida (objetivo de la misión). Mediante la estrategia de exploración, se determina el próximo objetivo del robot en cada paso de exploración. La misma, utiliza como información el conocimiento actual del entorno y un criterio de optimización seleccionado.

Dependiendo de la representación del espacio utilizada por el robot, existen diferentes formas de identificar las zonas no exploradas. Uno de los más populares es el uso de mapas utilizando una cuadrícula de ocupación (Moravec, H., 1985). Éstos mapas representan la probabilidad de ocupación de cada zona del entorno dentro de una cuadrícula. Según la probabilidad de ocupación, las celdas se pueden clasificar como libres, ocupadas o desconocidas. Usando esta representación, un robot puede explorar una zona desconocida, navegando hacia las celdas de frontera. Las mismas separan las celdas libres de las celdas desconocidas (Yamauchi, B., 1997).

En (Wullschleger, F. H, 1999). utilizan una representación del entorno, donde cada segmento, corresponde a una pared diferente de un ambiente interior. Los autores de (Makarenko, A. A., 2002) utilizan una planificación de ruta basado en el costo-utilidad, donde su función de utilidad considera la ganancia de información del mapa como la capacidad de localización del robot en este punto.

Estrategias de exploración más complejas intentan determinar las mejores posiciones de observación para mejorar la eficiencia del proceso de exploración.

En particular, su objetivo es reducir el tiempo de exploración, realizando un pequeño número de pasos de exploración y limitando la ruta recorrida, mientras se construye un mapa preciso.

En general, estos métodos emplean un enfoque voraz (Tovey, C., 2003).., que consiste en mover el robot desde su ubicación actual hacia la siguiente mejor posición de observación.

La exploración con múltiples robots ha recibido una mayor atención por su notable beneficio de mayor eficiencia y robustez (Franchi A., 2009). La misma tiene muchas aplicaciones como misiones de reconocimiento, vigilancia, búsqueda y rescate en áreas peligrosas (Liu, Y., 2013), entre otras.

En los años recientes, se han desarrollado algunas propuestas para la problemática de búsqueda y rescate utilizando varios robots (Incze, M. L., 2015), (Yanguas-Rojas D., 2017).

En los últimos años la robótica, como área de investigación, ha demostrado un gran interés por la reproducción de resultados que se publican (Bonsignorio, F., 2015). Sin embargo, pese a que se avanza hacia el uso de herramientas de programación que permiten a los investigadores tener una base común de desarrollo, como ROS (Cousins, S., 2010), Gazebo (Koenig, N., 2004), los sistemas son cada vez más complejos y difíciles de reproducir. Sumado a esto, no siempre se indican todas las herramientas o dependencias utilizadas en el proceso de investigación para lograr su reproducción.

Debido a que no siempre se dispone de robots físicos, o el tiempo de preparación de los mismos es grande, en la práctica el primer paso para probar o comparar un algoritmo de exploración es mediante simulación. Dentro de los simuladores 3D, se pueden nombrar: USARSim (Carpin, S., 2004), y V-REP (Rohmer E., 2013) entre otros.

En los últimos años V-REP y Gazebo han tenido un gran uso en diferentes tareas relacionadas con la exploración utilizando robots (Mohammed S. A., 2017) y (Jia, D., 2016).

Esto se debe, en gran parte, a su integración con ROS (Robot Operating System), el cual a su vez contiene varios paquetes para tareas de exploración, algoritmos de planificación de rutas y construcción de mapas. Sin embargo, configurar el entorno no es una tarea trivial, ya sea por problemas de compatibilidad, por la inexistencia de ciertos paquetes en una determinada versión, o porque la instalación en el ambiente de trabajo personal requiere de ciertas dependencias que no pueden ser satisfechas

## Resultados

Como se mencionó anteriormente, el primer paso para la implementación y prueba de algoritmos de exploración es en un simulador. En (Nievias M., 2019). se presentó la utilización de contenedores Docker para realizar pruebas con diferentes algoritmos de exploración.

Los algoritmos fueron implementados en ROS Kinetic Kame, y evaluados mediante el simulador Gazebo V7 dentro del mismo contenedor. Se diseñaron simulaciones para utilizar dos algoritmos de SLAM y el algoritmo de exploración de fronteras más cercanas. El primer algoritmo de SLAM corresponde al paquete Hector-SLAM provisto por ROS entre sus paquetes, el mismo utiliza la odometría y la distancia de un sensor laser para generar un mapa en forma de grilla de ocupación del entorno. El mapa es generado a medida que el robot se desplaza en el entorno, pero debido a que la medición de odometría presenta incertidumbres, en las diferentes simulaciones realizadas, el algoritmo tiende a fallar (generando mal algunos sectores del mapa) cuando la velocidad de desplazamiento es muy grande, como puede verse en la Figura 1. Esto es debido a que se producen deslizamientos entre las ruedas y el piso, por lo que la medición de odometría no es correcta. El segundo algoritmo de SLAM es Gmapping, el cual está implementado como un filtro de partículas utilizando el teorema de Rao-Blackwell, para generar un mapa en forma de grilla, a partir de datos de rango láser y mediciones de odometría. Como se puede ver en la Figura 1, debido a su forma de implementación, este algoritmo demostró una mejor calidad en el mapa generado, ya que incorpora de forma explícita la incertidumbre de los sensores en el modelo.

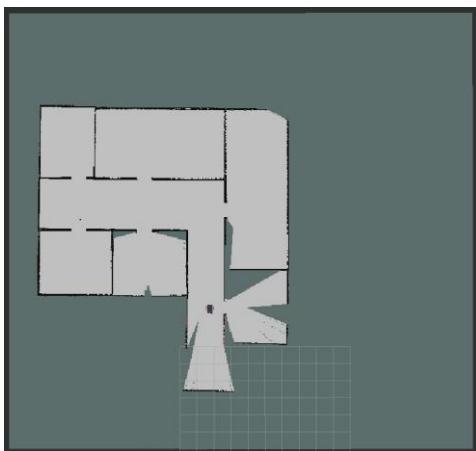


Figura 1: Mapa generado con el paquete Gmapping

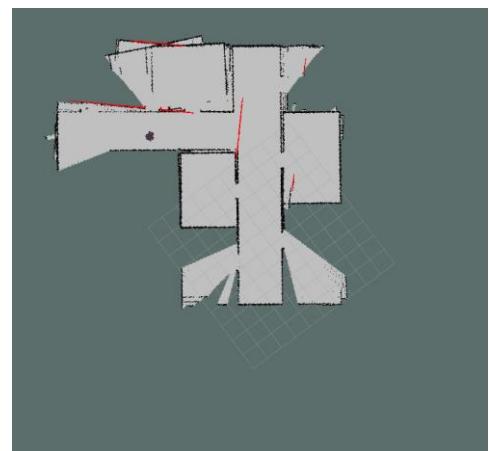


Figura 2: Mapa generado con el paquete Hector-SLAM

También presentaron las ventajas de utilizar contenedores a la hora de realizar las pruebas, entre las cuales se pueden mencionar la aislación del entorno de trabajo del entorno local y, debido al uso de contenedores Docker en Linux, el flujo de trabajo prácticamente no se modifica, por lo que el usuario tiene una rápida adaptación a su uso. En el mismo trabajo también se presenta un repositorio en el cual puede encontrarse el archivo Dockerfile y los algoritmos utilizados en las pruebas, a los fines de poder reproducir los resultados obtenidos. Además, se incluyen diferentes escenarios de pruebas, a los fines de realizar una evaluación más exhaustiva de los algoritmos de exploración.



Figura 3: Escenario de oficina no estructurado

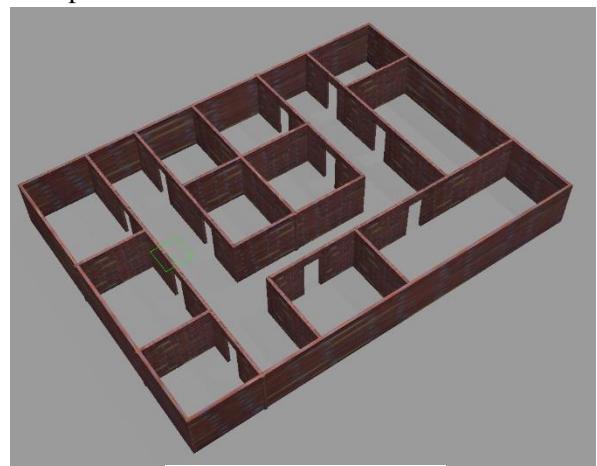


Figura 4: Escenario de oficina

Entre los escenarios disponibles, se incluye dos ambientes de oficinas compuestos por habitaciones conectadas por pasillos, con la diferencia que uno presenta el amueblamiento y el otro no, como puede verse en las Figuras 3 y 4 respectivamente. Esta diferencia entre los ambientes es a los fines de representar un ambiente no estructurado, en el cual no se puede asumir que las paredes y habitaciones van a estar libres de obstáculos.

Junto con el entorno de simulación se proveen dos robots diferenciales (Figura 5), completamente configurados con el paquete “navigation stack” provisto por ROS. El mismo permite la implementación del algoritmo de exploración de fronteras más cercanas (Yamauchi, B. 1997), en el cual el robot se desplaza hacia la zona no visitada más próxima, dentro de una región delimitada, como puede verse en la Figura 6.

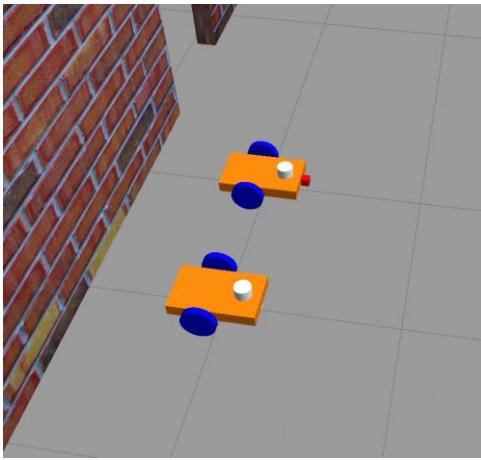


Figura 5: Robots utilizados en la simulación

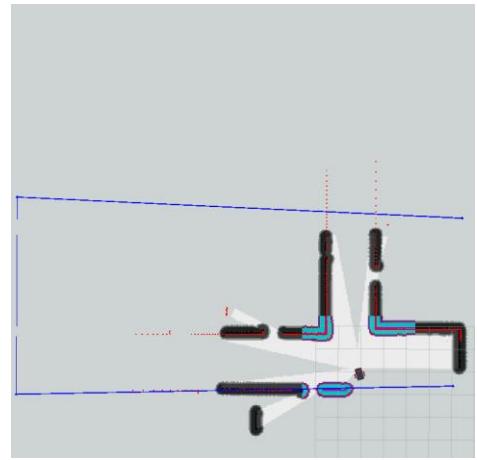


Figura 6: Región delimitada para la exploración autónoma

Actualmente se está trabajando sobre un algoritmo para mejorar el tiempo de búsqueda y almacenamiento de los nodos de un mapa topológico, mediante una tabla de Hash. A diferencia de los mapas métricos anteriormente mencionados, los mapas topológicos se representan mediante un grafo (Figura 7), donde los vértices corresponden a lugares accesibles por el robot, y las aristas representan conexiones entre esos lugares.

Es importante destacar que, a diferencia del mapa en forma de grilla de ocupación, un mapa topológico no preserva las propiedades métricas del entorno (Figura 8). Esto, sin embargo, se complementa con el bajo requerimiento de memoria para almacenar el grafo y, con un aumento en la velocidad de búsqueda, ya que la cantidad de elementos almacenadas es significativamente menor. El algoritmo se enfoca en el almacenamiento del mapa en forma de grafo, y la búsqueda de los nodos ya visitados, mediante una tabla de Hash, la cual provee un tiempo de acceso constante a los elementos almacenados en la misma.

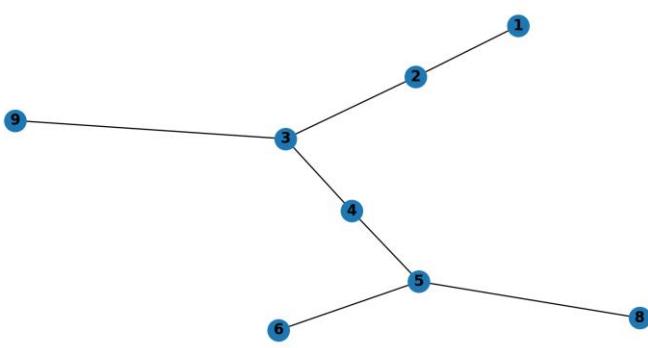


Figura 7: Grafo generado por el algoritmo

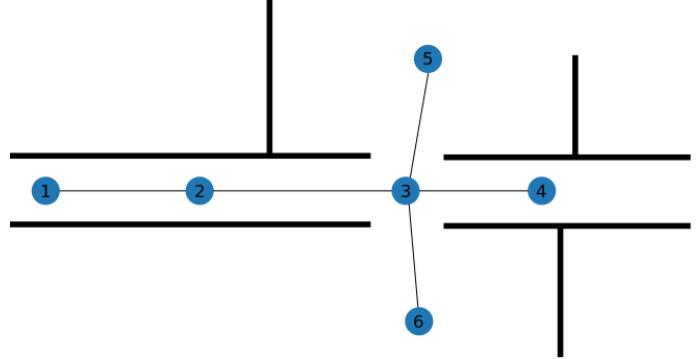


Figura 8: Grafo superpuesto sobre el escenario de pruebas

Particularmente se están realizando pruebas en árboles, los cuales son una clase especial de grafos en la que no se presentan ciclos y aseguran que existe solo un camino entre alguna de sus hojas, al nodo inicial o raíz del árbol. Mediante la combinación de la búsqueda en la tabla de Hash y el almacenamiento en árboles, se espera lograr una mejora en la velocidad de búsqueda de los lugares ya visitados, manteniendo un tamaño reducido en memoria.

## Referencias

- Huder, R. C. (2013). *Disaster operations and decision making*. John Wiley & Sons.
- Burke, J. L., Murphy, R. R., Coovort, M. D., & Riddle, D. L. (2004). Moonlight in Miami: Field study of human-robot interaction in the context of an urban search and rescue disaster response training exercise. *Human–Computer Interaction*, 19(1-2), 85-116.
- Casper, J., & Murphy, R. R. (2003). Human-robot interactions during the robot-assisted urban search and rescue response at the world trade center. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part B (Cybernetics)*, 33(3), 367-385.
- Moravec, H., & Elfes, A. (1985, March). High resolution maps from wide angle sonar. In *Proceedings. 1985 IEEE International Conference on Robotics and Automation* (Vol. 2, pp. 116-121). IEEE.
- Yamauchi, B. (1997, July). A frontier-based approach for autonomous exploration. In *cira* (Vol. 97, p. 146).

- Wullschleger, F. H., Arras, K. O., & Vestli, S. J. (1999, September). A flexible exploration framework for map building. In *1999 Third European Workshop on Advanced Mobile Robots (Eurobot'99). Proceedings (Cat. No. 99EX355)* (pp. 49-56). IEEE.
- Makarenko, A. A., Williams, S. B., Bourgault, F., & Durrant-Whyte, H. F. (2002, October). An experiment in integrated exploration. In *IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems* (Vol. 1, pp. 534-539). IEEE.
- Tovey, C., & Koenig, S. (2003, October). Improved analysis of greedy mapping. In *Proceedings 2003 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS 2003)(Cat. No. 03CH37453)* (Vol. 4, pp. 3251-3257). IEEE.
- Franchi, A., Freda, L., Oriolo, G., & Vendittelli, M. (2009). The sensor-based random graph method for cooperative robot exploration. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 14(2), 163-175.
- Liu, Y., & Nejat, G. (2013). Robotic urban search and rescue: A survey from the control perspective. *Journal of Intelligent & Robotic Systems*, 72(2), 147-165.
- Incze, M. L., Sideleau, S. R., Gagner, C., & Pippin, C. A. (2015, May). Communication and collaboration of heterogeneous unmanned systems using the joint architecture for Unmanned Systems (JAUS) standards. In *OCEANS 2015-Genova* (pp. 1-6). IEEE.
- Yanguas-Rojas, D., Cardona, G. A., Ramirez-Rugeles, J., & Mojica-Nava, E. (2017, October). Victims search, identification, and evacuation with heterogeneous robot networks for search and rescue. In *2017 IEEE 3rd Colombian Conference on Automatic Control (CCAC)* (pp. 1-6). IEEE.
- Bonsignorio, F., & Del Pobil, A. P. (2015). Toward replicable and measurable robotics research [from the guest editors]. *IEEE Robotics & Automation Magazine*, 22(3), 32-35.
- Cousins, S., Gerkey, B., Conley, K., & Garage, W. (2010). Sharing software with ros [ros topics]. *IEEE Robotics & Automation Magazine*, 17(2), 12-14.
- Koenig, N., & Howard, A. (2004, September). Design and use paradigms for gazebo, an open-source multi-robot simulator. In *2004 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS)(IEEE Cat. No. 04CH37566)* (Vol. 3, pp. 2149-2154). IEEE.
- Carpin, S., Lewis, M., Wang, J., Balakirsky, S., & Scrapper, C. (2007, April). USARSim: a robot simulator for research and education. In *Proceedings 2007 IEEE International Conference on Robotics and Automation* (pp. 1400-1405). IEEE.
- Rohmer, E., Singh, S. P., & Freese, M. (2013, November). V-REP: A versatile and scalable robot simulation framework. In *2013 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems* (pp. 1321-1326). IEEE.
- Mohammed, S. A., & Gomaa, W. (2017). Exploration of Unknown Map for Safety Purposes using Wheeled Mobile Robots. In *ICINCO (2)* (pp. 359-367).
- Jia, D., Wermelinger, M., Diethelm, R., Krüsi, P., & Hutter, M. (2016, October). Coverage path planning for legged robots in unknown environments. In *2016 IEEE International Symposium on Safety, Security, and Rescue Robotics (SSRR)* (pp. 68-73). IEEE.
- Nievas, M., Paz, C., Araguás, G. (2019). Dockerización de ROS para despliegue ágil de algoritmos de exploración. In 48 Jornadas Argentinas de Informática JAIIo.

# Plataforma para la creación de audiojuegos: una solución mediante el uso de interfaces enactivas

## Platform for audiogames creation: an enactive interfaces based solution

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**L. Guillermo Gilberto**

Centro de Investigación y Transferencia en Acústica (CINTRA) UTN-CONICET

lgilberto@frc.utn.edu.ar

Director:

**Dr. Cristian D. García Bauza**

Co-directores:

**Dr. Fernando R. Bermejo**

**Dr. Fabián C. Tommasini**

### Resumen

Se presentan en este trabajo los principales avances de la primer etapa del proyecto de tesis “Plataforma para la creación de audiojuegos: una solución mediante el uso de interfaces enactivas”, de la carrera Doctorado en Ingeniería mención Electrónica, de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba. Este proyecto busca contribuir al conocimiento en el diseño de tecnologías de apoyo e inclusión a personas con diversidad funcional visual. Se plantea la investigación y desarrollo de una solución integrada de hardware-software + diferentes aplicaciones (audiojuegos) guiada mediante el enfoque innovador provisto por teorías de cognición corporizada y de interfaces hombre máquina de tipo enactivas. Los objetivos planteados contemplan la generación de un espacio mediado tecnológicamente donde se habilite el entretenimiento, entrenamiento de habilidades de audición espacial e inclusión de personas con diferentes capacidades visuales.

Palabras claves: audiojuegos, interfaces enactivas, ceguera, audición espacial.

### Abstract

This paper presents the major advances achieved in the first phase of the thesis project named “Platform for audiogames creation: an enactive interfaces based solution”, elaborated for the Electronics mention Engineering PhD of Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba. This projects aims to contribute on assistive and inclusion technologies knowledge, particularly to those that help visual impaired people. For this purpose investigation and development of an integrated soft-hardware + different applications (audiogames) solution is proposed. Platform design is guided by novel embodied cognition theories and enactive type of human machine interfaces. Inclusive and technologically mediated playing area will be developed for entertainment, spatial audition abilities training and integration of sighted and visual impaired people.

Keywords: audiogames, enactive interfaces, blindness, spatial hearing.

## Introducción

El enfoque enactivo sobre cognición humana afirma que la percepción se constituye a partir de reglas de acoplamiento que ocurren dentro del bucle indisoluble que conforman la acción y el cambio subsecuente en las sensaciones [1]. El aprendizaje perceptual hace referencia al uso hábil de estas reglas de interacción para obtener información del ambiente [2]. Estos nuevos paradigmas emergentes sobre cognición humana repercuten directamente en consideraciones fundamentales referidas al diseño tecnológico; tal es el caso de las Interfaces Hombre-Máquina [3]. Particularmente, las denominadas Interfaces Enactivas proponen un modelo de interacción directo, natural e intuitivo, porque está basado en la experiencia y en las sensaciones que provocan los movimientos motores del usuario [4]. En este trabajo se propone aplicar estas consideraciones en el área de las tecnologías de información y comunicación dedicadas al apoyo e inclusión de personas con diversidad funcional visual. Específicamente se investiga el caso de juegos computacionales sin claves visuales (audiojuegos), que implementan un tipo de interacción basada en claves principalmente auditivas. Las actividades previstas apuntan a la creación de una plataforma que integra entornos auditivos virtuales con diferentes elementos de hardware y software que posibilitarán un espacio de entretenimiento, entrenamiento de audición espacial e interacción social entre personas con diversidad visual.

## Metodología

La metodología se compone de tres unidades de trabajo, y el abordaje es intrínsecamente interdisciplinario. En la primera unidad, se busca precisar detalles para vincular el marco teórico conceptual de las IE con un conjunto de posibles interfaces físicas a utilizar. En segundo lugar, se plantea el desarrollo de diferentes aplicaciones de software para funcionar sobre la interfaz implementada. Por último, se plantean validaciones que verifiquen el funcionamiento correcto de la nueva solución.

I- Interfaces enactivas sin claves visuales: Diversos autores proponen las IE como un nuevo paradigma en el diseño tecnológico de IHM superador de los modelos de interacción tradicionales [5][6][7]. A la luz de estas nuevas concepciones, el protagonismo del diseñador de IHM no se reduce al de un simple traductor de datos sino que toma un rol coautorral: debe poseer capacidades cognoscitivas, organizativas y didácticas para convertir datos abstractos y en bruto en información perceptible, relevante y comprensible [8]. Para ello se analizarán estudios y desarrollos actuales llevados a cabo según modelos corporizados de los últimos años, identificando pautas claves para el diseño en cuestión. Seguidamente, mediante el estudio de diferentes interfaces existentes en el mercado, se implementará un sistema de sensado de movimiento y un dispositivo de entrada manual que será utilizado por el jugador. Entre las opciones comerciales se evaluará la usabilidad de sistemas de realidad virtual como Oculus y HTC VIV, sistemas de detección de movimiento como LeapMotion o Kinect y dispositivos de acción manual estándar como diferentes Joysticks o touchpads. Esta etapa contempla también la adaptación e intervención de estos dispositivos y el diseño ad hoc de nuevo hardware adaptado. Para estos dispositivos se implementará una comunicación inalámbrica (bluetooth o similar) que se enlazará con una unidad central capaz de gestionar la conexión con la computadora. Adicionalmente, se realizarán diversas pruebas piloto para potenciar la interfaz a través de la incorporación altavoces y micrófono en diferentes puntos de la solución, como el accionador manual. Respecto al entorno acústico virtual, se estudiará e implementará una codificación de sonido envolvente tipo ambisonics con altavoces profesionales de estudio. Se evaluará diferentes características como la conformación óptima del arreglo de parlantes (4.0, 4.1, 5.1, 7.1) y las características del espacio físico y acústico que sean óptimos para el desarrollo de audiojuegos con libre movilidad y que favorezcan el entrenamiento de audición espacial. Se proyecta también realizar grabaciones de sonidos propios en pos de ajustar la experiencia auditiva buscada y potenciar la sensación de inmersión.

II- Programación de audiojuegos: Una vez implementada la interfaz principal de la plataforma se procederá a la programación de audiojuegos. Considerando que no existe en el mercado un motor para la creación de audiojuegos, se plantea la evaluación de diferentes motores de videojuegos (Unity 3D/Unreal/Blender) con la intervención de middleware dedicado a la interacción con eventos sonoros (FMOD/Wwise/StreamAudio). Posteriormente, se definirá el guión y la arquitectura de la mecánica de juego de los los audiojuegos que girarán en torno a la localización, reconocimiento e identificación de fuentes sonoras. Se analizará la posibilidad que las soluciones sean multiplataforma y cuenten con dificultad creciente y autoadaptable. En primera instancia se implementará una aplicación prototípica para jugar con auriculares (estéreo) y joystick con retroalimentación de fuerza. En una segunda etapa se desarrollarán audiojuegos para entrenamiento de audición espacial con altavoces distribuidos conformando el entorno acústico virtual. Está previsto también realizar el diseño sonoro y edición de pistas de audio multicanal con programas codificadores de envolventes con estaciones de trabajo de audio digital (en inglés: Digital Audio Workstation, DAW). La manipulación de parámetros del sonido/fuente sonora (posición, movimiento, velocidad, atenuación, doppler, reverberación, enmascaramiento, filtrados, etc) permitirá establecer diversas dinámicas de juego. Los audiojuegos creados se centrarán en una interacción donde el jugador ponga a prueba su capacidad de audición espacial para localizar, reconocer, identificar y realizar seguimiento dinámico de fuentes sonoras.

### III- Validaciones objetivas y subjetivas:

Las aplicaciones generadas y el hardware implementado serán evaluados mediante mediciones con instrumental de laboratorio y también en pruebas experimentales con personas, utilizando grupo control y técnicas de pre-training para unificar el grupo de sujetos. En esta etapa se buscará tener especificaciones concretas respecto del comportamiento acústico del sistema (posicionamiento de fuentes sonoras, respuesta en frecuencia del sistema acústico, retardos temporales, etc.) y del accionador manual y sensado de movimiento (alcance de comunicación inalámbrica, alcance y retardos en el sentido de movimiento, señalamiento del accionador manual, parámetros ópticos de funcionamiento, etc). La experiencia de usuario se evaluará en pruebas experimentales con un grupo de personas (con y sin discapacidad visual) donde se medirá su rendimiento en los audiojuegos, además de reportes fenomenológicos posteriores a la experiencia.

## Resultados

- ✓ Se recabaron las primeras conceptualizaciones y pautas para el desarrollo según diferentes autores que estudian las IE y juegos computacionales.
- ✓ Evaluación de herramientas y técnicas para el diseño de audiojuegos: Se testearon diferentes aplicaciones para determinar cuáles son las más eficientes para el proyecto.
- ✓ Desarrollo de videojuego con tareas de localización sonora: se realizó un juego breve para PC con auriculares y joystick como IHM.
- ✓ Se presentaron ponencias en la XVII Reunión Nacional y VI Encuentro Internacional de la Asociación Argentina de Ciencias del Comportamiento (AACC) – Posadas 2019:
  - *Efecto disruptivo de la reversión de claves auditivas.* Bermejo, Di Paolo, Gilberto, Lunati y Barrios.
  - *Contribuciones a debates recientes sobre audición espacial y ceguera.* Hüg, Bermejo, Gilberto y Tommasini.
- ✓ Se encuentra en revisión por parte de la revista *Scientific Reports* el artículo *Learning to localize spatially reverted sounds: the importance of self-generated motion.* Bermejo, Di Paolo, Gilberto, Lunati, Barrios.
- ✓ Evaluación de Entornos Auditivos Virtuales: actualmente se trabaja en localización sonora en plano acimutal con sonido envolvente y libre movilidad para el usuario.
- ✓ Adquisición de equipamiento específico para el proyecto mediante subsidios UTN (monitores de audio profesionales, pies de altura regulable, interfaz Leap Motion).

## Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se han logrado avances importantes para lo que será la “Guía de diseño de Interfaces Enactivas”, concebida dentro de las actividades previstas del proyecto. Mediante el análisis realizado sobre la literatura y proyectos actuales en diferentes áreas, sumado a la intervención en grupos de estudio interdisciplinarios con profesores y estudiantes de Psicología, se ha logrado avanzar en el marco necesario para trabajar sobre las concepciones del aprendizaje perceptual mencionadas. Este trabajo se encuentra actualmente en un proceso de sistematización para la publicación de un artículo dentro del ámbito de la ingeniería. Esta labor interdisciplinaria conjunta permitió además la presentación de las ponencias y artículos mostrados en Resultados.

Por su parte, a nivel de software, se avanzó en determinación de herramientas para el diseño de audiojuegos. Se testeó la plataforma *Unity* (versión “Personal” free. 2018.4) para el diseño de aplicaciones interactivas con adecuados resultados, aunque la interfaz de audio de este producto se mostró demasiado simplificada. En general estas aplicaciones están optimizadas para el diseño de interacciones visuales, con la interfaz sonora acompañando de forma accesoria. Fue necesario encontrar software “intermedio” para cubrir esta debilidad. Se probaron diferentes middleware para potenciar la interacción sonora (*FMOD*, *Wwise*, *StreamAudio* -actualmente en evaluación) con excelentes resultados. Estas herramientas trabajan anexados al motor de videojuegos, elevando de manera significativa las posibilidades de interacción sonora. Actualmente, enmarcado en curso de posgrado “Tecnologías inmersivas para proyectos artísticos” de la Universidad Nacional de

Quilmes, se están evaluando herramientas para el diseño de entornos 3D mediante *Blender 2.80* (free, open source) y la técnica de grabación y reproducción *Ambisonics*.

El desarrollo del videojuego con auriculares “AudioFinder” (presentado como trabajo final del curso “Desarrollo de Videojuegos” dictado en la UTN FRC, a través de la Secretaría de Extensión Universitaria) fue la primera aproximación al diseño de audiojuegos mediante una mecánica de juego basada en reconocimiento y localización sonora. Se creó un entorno 3D con diferentes animales escondidos dentro de un amplio terreno con arboles montañas y ríos. El jugador debía encontrarlos a partir del sonido propio de cada animal. Las pruebas piloto mostraron una excelente jugabilidad y poder de entretenimiento. Este audiojuego se encuentra en evolución para incorporar movimientos de cabeza en la localización sonora, y también su desarrollo en un entorno con sonido envolvente y libre movilidad del jugador.

## Bibliografía (10 citas)

- [1] McGann M, De Jaegher H, Di Paolo EA. Enaction and psychology. *Rev Gen Psychol*. 2013; 17: 203-209.
- [2] Di Paolo, E. A., Rohde, M. y De Jaegher, H., (2010). Horizons for the Enactive Mind: Values, Social Interaction, and Play. En Stewart, Gappen y Di Paolo (eds), *Enaction: Towards a New Paradigm for Cog Sci*, Cambridge, MA: MIT Press, 33 – 87.
- [3] The Enactive Network of Excellence [homepage en Internet]. Enactive interfaces. [actualizada 27 de abril de 2014; consultado 27 de abril de 2014]. Disponible en : <http://web.archive.org/web/20140427073357/http://www.enactivenetwork.org/index.php?8/objectives>.
- [4] Froese T, McGann M, Bigge W, Spiers A, Seth A K. The enactive torch: a new tool for the science of perception. *IEEE Transactions on Haptics*. 2012; 5: 365-375.
- [5] Froese, Tom. "Bio-machine hybrid technology: A theoretical assessment and some suggestions for improved future design." *Philosophy & Technology* 27.4; 2014: 539-560.
- [6] Stewart, J., A. Khatchaturov, et C. Lenay. "Enaction and engineering". *Interdiscipline* 20 (2004). [http://www.interdisciplines.org/people/authors/armen\\_khatchaturov](http://www.interdisciplines.org/people/authors/armen_khatchaturov).
- [7] van Dijk, J. "Designing for Embodied Being-in-the-World: A Critical Analysis of the Concept of Embodiment in the Design of Hybrids" *Multimodal Technologies and Interact*. 2018, 2, 7; doi:10.3390/mti2010007
- [8] Visentin JI. El papel de las interfaces en la generación y transmisión de conocimientos dentro de una organización. [trabajo final Comunicación en Organizaciones Complejas] Buenos Aires: FLACSO: 2004.

## Agradecimientos

Al equipo interdisciplinario del Centro de Investigación y Transferencia en Acústica (CINTRA) CONICET-UTN, especialmente a Claudia Arias, Fernando Bermejo y Fabián Tommasini.

Al director Cristian García Bauza por sumarse para guiar el proyecto desde la Universidad Nacional del Centro de la Pcia. de Bs. As., Tandil, Buenos Aires.

A la Universidad Tecnológica Nacional, por apostar verdaderamente a la interdisciplina, brindando apoyo y espacio.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por la financiación mediante la “Beca Doctoral para Temas Estratégicos” de esta institución.

# Diseño de filtros analógicos de capacidades conmutadas con Optimización por Enjambre de partículas

## Switched-capacitor analog filter design with Particle Swarm Optimization

Presentación: 11/10/2019

### Doctorando:

**Gonzalo Tomás Vodanovic**

Grupo de Estudio en Calidad Mecatrónica (UTN-FRVM) y Grupo de Desarrollo Electrónico e Instrumental (UNC-FAMAF)  
gvodanovic@famaf.unc.edu.ar

### Director/es:

**Dr. Eduardo Romero**

**Dra. Gabriela Peretti**

## Resumen

En este trabajo se aplica el método Optimización por Enjambre de Partículas para el diseño de filtros analógicos de capacidades conmutadas embebidos en la plataforma configurable de señales mixtas PSoC1 de *Cypress Semiconductor*. Se realiza una evaluación intensiva del algoritmo para un amplio rango de filtros. Los resultados obtenidos muestran que el optimizador es capaz de encontrar al menos una solución que cumple con las especificaciones de diseño para todos los casos evaluados.

Palabras claves: Optimización por enjambre de partículas, filtro, capacidades conmutadas, biquad, PSoC1.

## Abstract

In this work the Particle Swarm Optimization algorithm is used for the design of switched-capacitor analog filter embedded in the mixed signal configurable platform PSoC1 of the firm Cypress Semiconductor. An intensive evaluation of the algorithm is performed for a wide range of filter specifications. The result obtained show that the optimizer is able to find at least one solution that meets the design objective for every case evaluated

Keywords: Particle Swarm Optimization, filter, switched-capacitor, biquad, PSoC1

## Introducción

Los filtros activos son utilizados intensivamente en sistemas electrónicos que requieren manipulación de señales en el dominio de la frecuencia. Su aplicación en diferentes campos ha motivado, tanto a las comunidades académica como industrial, al desarrollo de topologías de circuitos capaces de sintetizar respuestas conocidas como, por ejemplo, Chebyshev, Butterworth y Bessel. Los filtros bicoatráticos o biquads, son ampliamente utilizados en la industria debido, principalmente, a la facilidad que ofrecen para construir filtros de alto orden al conectar etapas de segundo orden en cascada. Los biquads pueden implementarse utilizando diferentes técnicas de circuitos. Un caso muy interesante lo constituyen los filtros de capacidades conmutadas (SC, Switched Capacitors), que serán adoptados como caso de estudio en este trabajo. Estos filtros pueden ser implementados con bancos de capacitores programables, relativamente fáciles de implementar. Las diversas configuraciones de estos bancos permiten obtener, de la misma estructura, diferentes respuestas, otorgando gran flexibilidad al circuito. Este tipo de estructuras pueden encontrarse en algunas plataformas configurables analógicas y de señales mixtas [1] [2] [3]. Existe también la alternativa de que el diseñador conciba un diseño propio con arreglos de capacidades conmutadas acordes a sus necesidades específicas.

La literatura ofrece procedimientos de diseño para biquads (referidos de aquí en más como convencionales) que facilitan el proceso, recurriendo a simplificaciones, pero restringiendo los grados de libertad para lograr la satisfacción de las especificaciones [4] [5] [6] [7]. El procedimiento debe brindar los valores de componentes (para una topología dada) que permiten el cumplimiento de los objetivos de diseño. Sin embargo, el conjunto de valores de componentes es finito, lo cual hace que el resultado final sea solo una aproximación a lo deseado. En general, es necesario iterar el diseño, volviendo al procedimiento convencional costoso y muchas veces inconveniente. Adicionalmente, si la aplicación requiere la

reprogramación en campo para cumplir con diferentes requisitos de filtrado durante la operación del sistema, se hace necesario aplicar métodos computacionales de diseño que permitan resolver el problema de una manera eficiente. Resulta obvia la necesidad de buscar alternativas a los métodos tradicionales de diseño. Una alternativa es recurrir a métodos heurísticos, capaces de brindar una solución casi óptima en tiempos razonablemente cortos. Otra ventaja de estas alternativas computacionales de diseño radica en que pueden obtenerse respuestas diferentes a las realizables con los métodos convencionales, ampliándose el rango de filtros factibles (que cumplen los objetivos de diseño).

En este trabajo se aplica el método denominado Optimización por Enjambre de Partículas (PSO, Particle Swarm Optimization) para efectuar el diseño de un filtro de capacidades conmutadas. Si bien la formulación del algoritmo de optimización es general y puede extenderse a diferentes topologías con diversos bancos de capacitores, en este trabajo se ha adoptado como estructura a la disponible en la plataforma PSoC 1 de Cypress Semiconductor. La elección se fundamenta en la posibilidad de obtener resultados experimentales a futuro. Adicionalmente, estas plataformas permiten ser utilizadas en aplicaciones en las que se requiere cambiar la función del hardware durante la operación en campo. En este sentido, la aplicación de los métodos aquí explorados puede hacer viable la reconfiguración para cumplir con distintas especificaciones de filtros en aplicaciones como la referida.

Se plantea una evaluación intensiva del algoritmo, sobre un amplio abanico de posibilidades de diseño, diferente a las planteadas previamente por otros autores [8][9], en las cuales el desempeño de los algoritmos se evalúa en pocos casos de estudio. La exploración efectuada se orienta a la determinación de la habilidad del método para resolver los casos presentados. Los resultados obtenidos en el este trabajo son promisorios y permiten visualizar una aplicación del mismo en futuros trabajos.

## Descripción de la plataforma

La familia PSoC1 cuenta con un microcontrolador embebido de 8 bits, recursos analógicos y digitales configurables agrupados en forma de bloques, y entradas/salidas globales configurables. Los bloques pueden acoplarse entre sí por medio de una red de interconexiones programable. La plataforma PSoC 1 puede utilizarse en una gran cantidad de aplicaciones, dada la flexibilidad de sus módulos configurables analógicos y digitales.

La arquitectura de este dispositivo, mostrada la figura 1, consiste de cuatro áreas principales: PSoC Core (1), Sistema Digital (2), Sistema Analógico (3) y Recursos del Sistema (4). Buses configurables globales permiten la combinación de los recursos del dispositivo en sistemas personalizables complejos.

El PSoC elegido como caso de estudio es el CY8C29466-PXI. Este dispositivo cuenta con 16 bloques digitales y 12 bloques analógicos. Los distintos EACCs (Embedded Analog Configurable Circuits) se separan en dos categorías: de tiempo continuo (CT, continuous time) y de capacidades conmutadas (SC, switched-capacitor). A su vez, los bloques SC se subdividen en dos tipos, C y D, los cuales se diferencian entre sí por la cantidad de elementos que los componen y las interconexiones posibles con otros bloques analógicos.

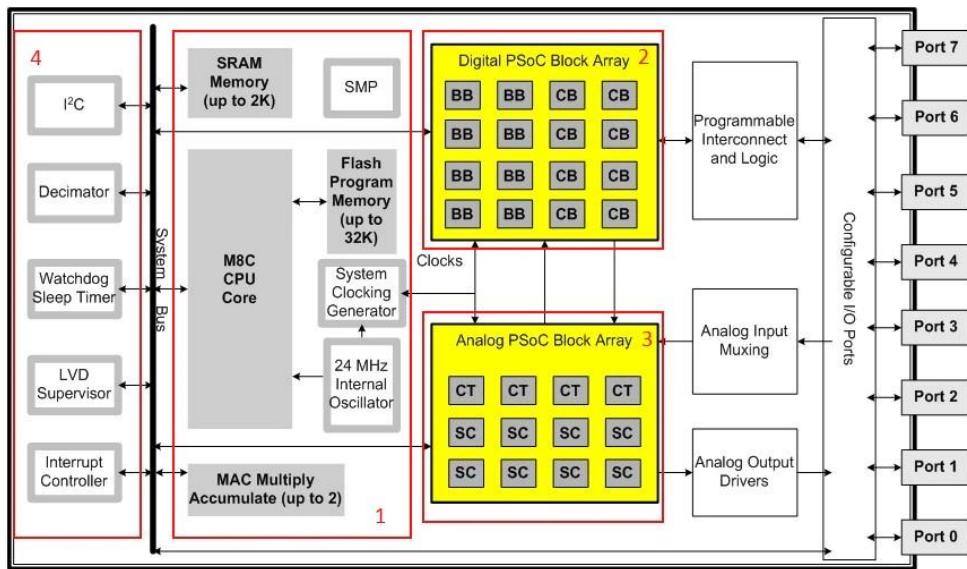


Figura 1: Arquitectura PSoC1

Los bloques analógicos pueden configurarse independientemente para implementar distintas funcionalidades, como amplificadores de ganancia programable, comparadores integradores, derivadores, o asociarse entre sí y con recursos digitales para implementar funcionalidades más complejas como filtros analógicos, conversores analógico - digital de hasta 14 bits, etc.

## Filtros de capacidades conmutadas en PSoC1

Los recursos analógicos SC disponibles en este dispositivo cuentan con un amplificador operacional, capacitores y llaves programables de diferentes formas para realizar la conmutación de los capacitores. Existen también diferentes conexiones programables que le otorgan una gran versatilidad. En la figura 2 se muestra, a título de ejemplo, el esquema de uno de los bloques de capacidades conmutadas que se utilizará en este trabajo. Para conformar un filtro, es necesario interconectar dos bloques SC. La topología final del filtro, una vez programados los recursos de las celdas interviniéntes, se muestra de manera simplificada en la figura 3. Como puede verse, el filtro cuenta con cuatro capacitores cuyo valor puede modificarse entre 32 posibilidades (0 a 31) y otros dos cuyos valores pueden modificarse entre dos posibilidades (16 o 32). Estos valores, multiplicados por 70 da como resultado las capacidades de cada uno en pF. Considerando los 6 elementos a elegir, se determina que el espacio de búsqueda de la heurística es de 4.194.304 de combinaciones posibles.

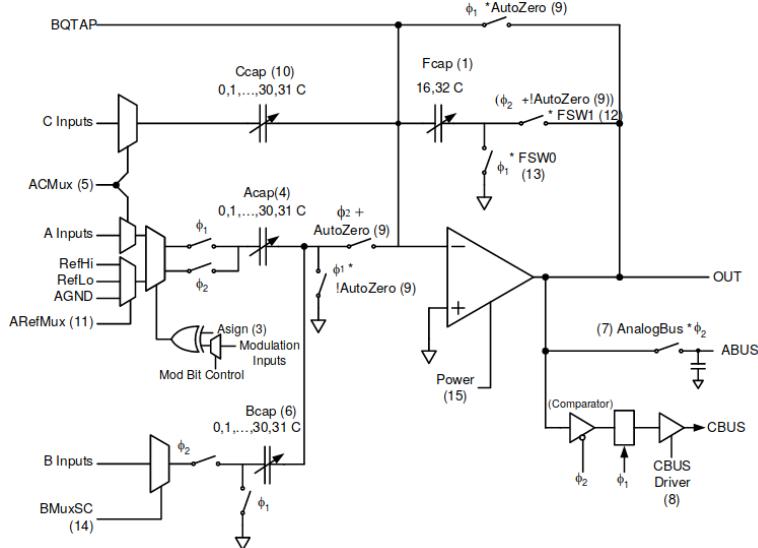


Figura 2: Esquema del bloque de capacidades conmutadas tipo C

A partir del esquema de la figura 3 se desarrolla la función de transferencia en dominio discreto y mediante la transformada bilineal, se obtiene en el dominio de Laplace la ecuación 1.

$$H(s) = -\frac{\frac{C_{PP}C_A}{C_2C_3}\left(\frac{s}{f_S}\right)^2 + \frac{C_P s}{C_2 f_S}\left(1 - \frac{s}{f_S}\right) + \frac{C_1}{C_2}\left(1 - \frac{1}{4}\left(\frac{s}{f_S}\right)^2\right)}{\left(\frac{C_B C_A}{C_2 C_3} - \frac{1}{2}C_4 - \frac{1}{4}\right)\left(\frac{s}{f_S}\right)^2 + \frac{C_4 s}{C_2 f_S} + 1} \quad (1)$$

Con esta topología, es posible diseñar filtros pasa bajo, pasa alto, pasa banda y rechaza banda. En el presente trabajo, se realizará el estudio de filtros pasa bajo, cuya función de transferencia se muestra en la ecuación 2.

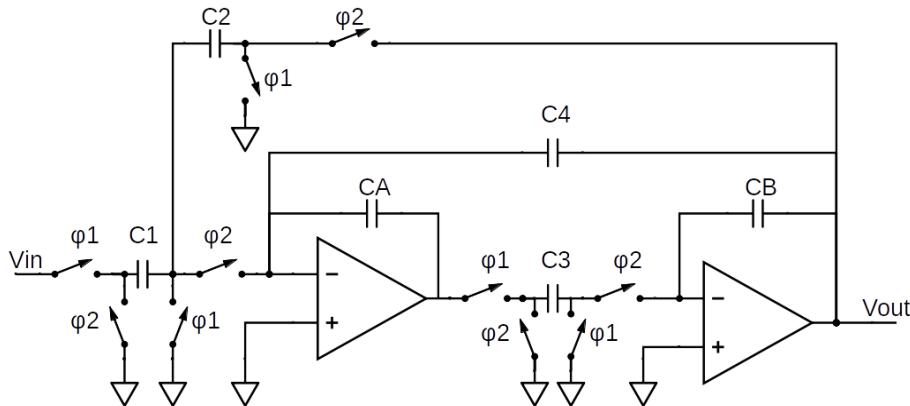


Figura 3: Filtro de capacidades conmutadas implementado en PSoC1

$$H(s) = \frac{K \cdot \omega_p}{\omega_p^2 + s \frac{\omega}{Q_p} + s^2} \quad (2)$$

En (2), K es la ganancia (G),  $\omega_p = \frac{f_0}{2\pi}$  es la frecuencia de polo y  $Q_p = \frac{1}{d}$  del factor de selectividad (siendo d es el factor de amortiguamiento). A partir de la ecuación 1, es posible obtener las ecuaciones que relacionan las especificaciones de un filtro con el valor de los capacitores seleccionados (ecuaciones 3) [10].

$$f_0 = \frac{f_s}{2\pi} \frac{\sqrt{(C_2 C_3)}}{\sqrt{(C_A C_B - \frac{1}{2} C_4 C_3 + \frac{1}{4} C_2 C_3)}} \quad d = \frac{c_4}{\sqrt{(C_A C_B - \frac{1}{2} C_4 C_3 + \frac{1}{4} C_2 C_3)}} \quad G = -\frac{c_1}{c_2} \quad (3)$$

## Optimizador por enjambre de partículas

El optimizador por enjambre de partículas (PSO, Particle Swarm Optimization) es un método estocástico de optimización inspirado en el comportamiento social de animales que viven en grupos [11]. El comportamiento (velocidad y posición) de cada individuo (partícula) es el resultado de una combinación de influencias cognitivas, sociales y estocásticas. La función de *fitness* es una medida de la calidad de una partícula como resultado. En cada iteración, el algoritmo computa esta función para diferentes puntos del espacio de búsqueda multidimensional, utilizando un conjunto de partículas. Luego determina nuevas posiciones a explorar a partir de su conocimiento individual y del colectivo. Esto se repite hasta alcanzar el número máximo de iteraciones o hasta encontrar una solución adecuada.

En este caso en particular, la función de *fitness* evalúa el desempeño del filtro analógico respecto al deseado. Para cada partícula  $K = [C1, C2, C3, C4, CA, CB]$ , se calcula las especificaciones del filtro: frecuencia de corte ( $f_0$ ), ganancia ( $G$ ) y factor de amortiguamiento ( $d$ ) con las ecuaciones 3. La función de *fitness* es una suma ponderada de los errores entre las especificaciones calculadas [ $f_0, d, G$ ] y los valores deseados [ $espec(f_0), espec(d), espec(G)$ ], como puede verse en la ecuación 4.

$$fitness = \frac{f_0 - espec(f_0)}{espec(f_0)} + \frac{d - espec(d)}{espec(d)} + \frac{G - espec(G)}{espec(G)} \quad (4)$$

Cuando el error en las tres especificaciones es menor al 5%, se considera una solución válida y el proceso de optimización se finaliza. Luego de comprobar el desempeño del algoritmo, se decidió detener la optimización luego de 300 iteraciones como máximo. Debido a que existen algunos casos con soluciones difíciles de localizar por el algoritmo, se propone utilizar el mismo 100 veces sucesivas, cambiando la semilla para la generación de la población aleatoria inicial de partículas. En lo que sigue, se considerará como una corrida a 100 ejecuciones sucesivas del algoritmo de la forma antes descrita.

Existen diversas implementaciones de este optimizador, el presente trabajo utiliza la última versión, estandarizada en 2011 [12] denominada SPSO2011 [13]. Los hiperparámetros de este algoritmo se configuran de acuerdo a esta misma estandarización y se detallan en la tabla 1.

Tabla 1: Hiperparámetros del optimizador por enjambre de partículas

Número de partículas	48
Peso inercial	$1 / (2 \times \log(2))$
Aceleración Cognitiva	$0,5 + \log(2)$
Aceleración Social	$0,5 + \log(2)$

## Resultados

Con el objeto de evaluar el optimizador en su amplio espacio de búsqueda, se implementaron filtros de diversas especificaciones. Se utilizaron 3 valores de ganancias, 3 factores de amortiguamiento y 200 frecuencias de polo distintas. Consecuentemente, se evalúa la capacidad del algoritmo con 1800 diseños diferentes. Dado el amplio rango de frecuencias de polo disponibles en el dispositivo, se seleccionó una muestra, de las mismas, con distribución logarítmica. Como se expresó anteriormente, esto implica una evaluación del espacio de diseño intensiva, que supera por mucho las presentadas anteriormente por otros autores.

Una ejecución exitosa del algoritmo implica que este encuentra por lo menos una solución viable. En nuestras evaluaciones se ha observado que todas las ejecuciones han sido satisfactorias, llevando la tasa de éxitos al 100%. Este es un resultado relevante ya que permite establecer un grado de confianza muy elevado sobre la robustez de la metodología aplicada para la resolución del problema bajo estudio.

En el gráfico de la figura 4, se muestra la distribución del número de iteraciones que el optimizador necesita para encontrar un filtro viable, considerando los 1800 filtros distintos y las 100 corridas para cada uno de ellos. Puede verse que en el 90% de los casos, el optimizador necesita 63 iteraciones o menos, mientras que la mediana es de 33 iteraciones. En una PC estándar (CPU: Intel i5-8265U, RAM: 8Gb, lenguaje de programación: Matlab) el optimizador requiere 0.002s, en promedio, para ejecutar una iteración, por lo que, para el 90% de los casos necesitaría menos de 126s. Por otro lado, para la mitad de los casos (dados por la mediana) se requieren menos de 66s.

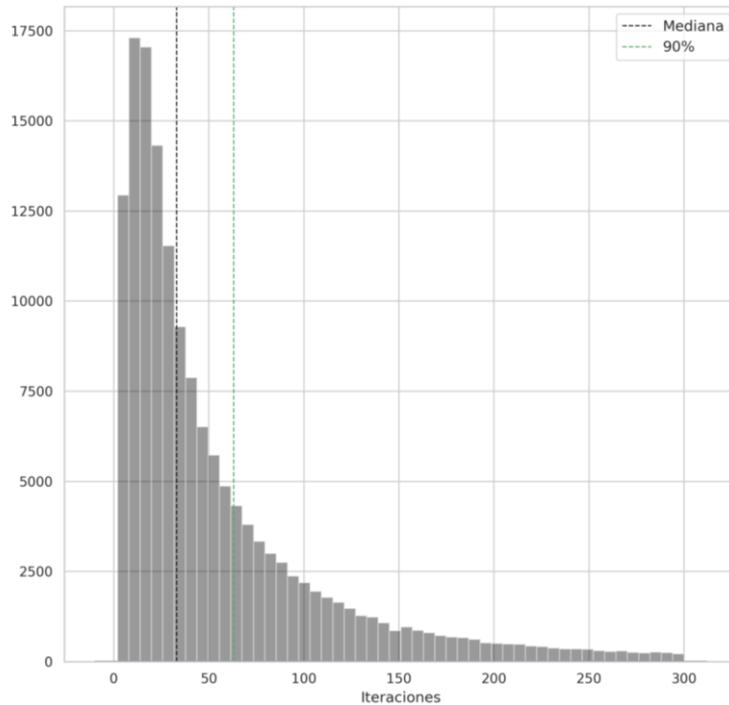


Figura 4: Histograma de iteraciones

En la figura 5 se muestra la distribución de iteraciones que requiere el algoritmo en una corrida. Debido al extenso número de casos que se evaluaron, se seleccionaron los tres casos que se consideraron representativos de los resultados. Los filtros elegidos tienen una frecuencia de polo de 643.5 Hz y factor de amortiguamiento de 1, pero diferentes ganancias. Como puede verse en la figura, en el caso en que la ganancia es 0.5 el optimizador requiere más iteraciones para lograr un diseño válido. Por otro lado, en el caso en que la ganancia es 2, en la mayoría de las corridas, logra encontrar filtros dentro de las especificaciones con unas pocas iteraciones.

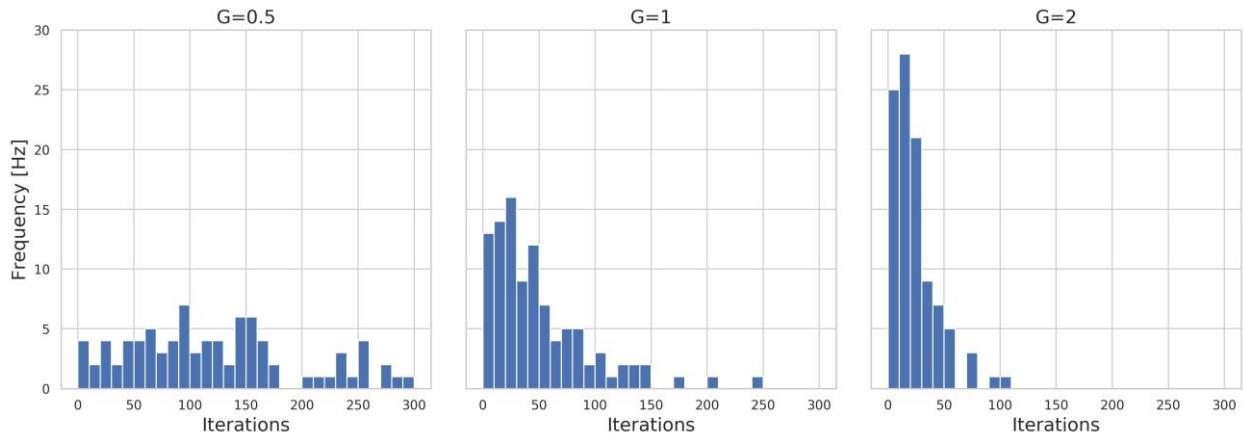


Figura 5: Histograma de iteraciones para una corrida con  $d=1$  y  $f_0=643.5$

En la tabla 2, se muestra la mediana de iteraciones que requiere el optimizador para encontrar un filtro válido en una corrida (100 ejecuciones con 300 iteraciones como máximo). Esta tabla se realizó considerando una frecuencia de polo de 643.52 Hz.

$G \backslash d$	0.25	1	2
0.5	78	110	174.5
1	23	37.5	47
2	17	19	31

Tabla 2: Mediana de iteraciones para la convergencia

Con el objeto de verificar estos resultados, se implementó uno de los filtros diseñados mediante PSO en un modelo de simulación SPICE de la estructura configurable analógica del PSoC1, donde se midió la relación tensión de entrada respecto a la de salida para distintas frecuencias. Las especificaciones del filtro implementado pueden verse en la tabla 3. En la figura 6, se muestra la respuesta en frecuencia teórica (línea azul) y, en puntos verdes, las mediciones SPICE. En los puntos simulados, el error entre respecto al cálculo teórico se encuentra en el orden del 0.04%, en promedio. Como puede observarse, el circuito diseñado usando las heurísticas se comporta excelentemente.

Frecuencia de polo	4989 [Hz]
Ganancia	1
Factor de amortiguamiento	1

Tabla 3: Especificaciones del filtro simulado

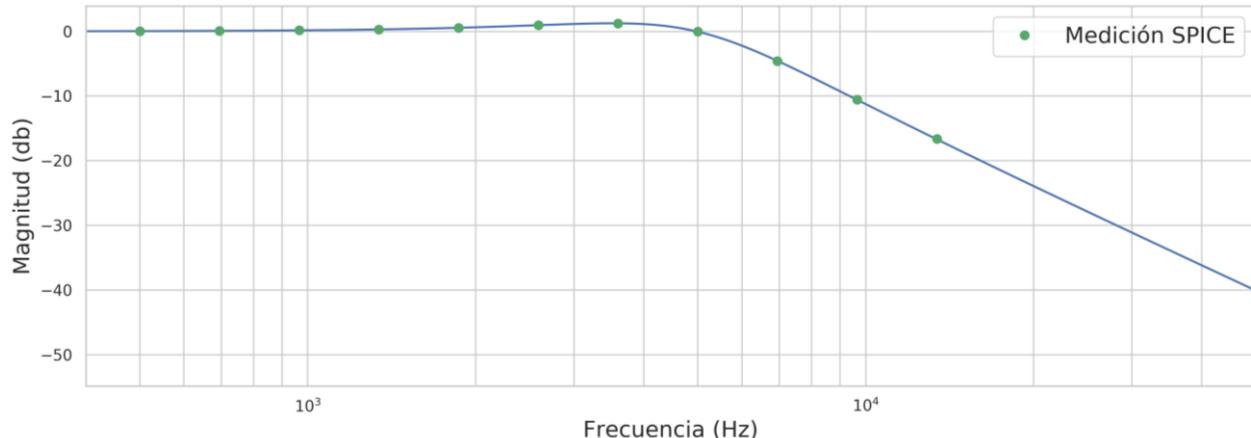


Figura 6: Respuesta en frecuencia teórica y simulada para un filtro implementado en PSoC1

## Conclusión

El diseño de filtros analógicos de capacidades conmutadas mediante heurísticas permite obtener resultados cercanos al óptimo en un corto periodo de tiempo. En el presente trabajo se evalúo la capacidad de obtener diseños válidos del optimizador por enjambre de partículas para una amplia variedad de especificaciones de filtros. Se evaluaron 1800 filtros con diversas características, la tasa de éxito para todo el rango evaluado fue del 100%. Para la mitad de los casos analizados el optimizador logra converger en menos de 66s, corriendo en una PC estándar. Con el objeto de verificar los resultados obtenidos, se realizó la simulación una de las soluciones obtenidas utilizando un modelo SPICE del filtro, lográndose una alta correlación entre los simulado y el comportamiento teórico.

## Referencias

- 1 Murphy, R., & Family, A. P. (2012). Getting Started with PSoC 1. Cypress Semiconductor.
- 2 Cypress Semiconductor. (2015). PSoC® 5LP: CY8C58LP. Family Datasheet. Prod. Cypress Semiconductor.
- 3 FPAA, D. R. (2003). AN221E04 Datasheet Dynamically Reconfigurable FPAA With Enhanced I/O.
- 4 Chen WK. (2009). Passive, Active, and Digital Filters, CRC Press. 2009.
- 5 Raut R, Swamy MNS. (2010). Modern Analog Filter Analysis and Design: A Practical Approach, Wiley-VCH.
- 6 Dimopoulos H. Analog Electronics Filters, Theory, Design and Synthesis, Springer, 2012.
- 7 Deliyannis T, Yichuang S, Kel Fidler J. (1999). Continuous-Time Active Filter Design. CRC Press.
- 8 Náhlík, J., Hospodka, J., Šubrt, O., & Chávez, A. B. (2015, September). Optimization methods for switched capacitor circuits. In 2015 International Conference on Applied Electronics (AE) (pp. 165-168). IEEE.
- 9 Vural, R. A., Yildirim, T., Kadioglu, T., & Basaran, A. (2011). Performance evaluation of evolutionary algorithms for optimal filter design. IEEE transactions on evolutionary computation, 16(1), 135-147.
- 10 Van Ess, D. (2007). AN2168. PSoC® 1 Understanding Switched Capacitor Filter
- 11 Eberhart, R., & Kennedy, J. (1995, October). A new optimizer using particle swarm theory. In MHS'95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science (pp. 39-43). Ieee.
- 12 Zambrano-Bigiarini, M., Clerc, M., & Rojas, R. (2013, June). Standard particle swarm optimisation 2011 at cec-2013: A baseline for future pso improvements. In 2013 IEEE Congress on Evolutionary Computation (pp. 2337-2344). IEEE.
- 13 PSC, “Particle Swarm Central,” 2013, <http://www.particleswarm.info/>. [Online. Last accessed 14-Mar-2013].

# Determinación precisa de posición y orientación relativa en satélites de arquitectura segmentada

## Precise determination of relative position and orientation in segmented architecture satellites

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Ing. Marco Alvarez Reyna**

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba

malvarez@frc.utn.edu.ar

Director/es:

**Dr. Julián Pucheta**

**Dr. Juan Fraire**

### Resumen

El tema general de esta Tesis Doctoral es navegación, guiado y control para Sistemas Aeroespaciales Distribuidos (SAD). Los Satélites de Arquitectura Segmentada (SAS) son un ejemplo de SAD, donde dos o más segmentos (satélites pequeños y simples) cumplen una función similar a la de un satélite monolítico tradicional. Algunos términos relacionados con SAS son: vuelo en formación [3], redes espaciales, instrumentos partidos y navegación en clúster, siendo este último el tema particular de la presente investigación. Ésta propone centrarse en aspectos relacionados con la navegación relativa (determinación precisa de la órbita y orientación relativas a bordo) entre los segmentos, y su uso para guiarlos y controlarlos de forma autónoma.

Palabras claves: navegación en clúster, órbita, orientación, procesamiento a bordo, guiado y control automático

### Abstract

The general topic of this PhD Thesis is about navigation, guidance and control for Distributed Aerospace Systems (DAS). Segmented Architecture Satellites (SAS) are an example of DAS, were a couple or more segments (small and simple satellites) do a similar work than a big and traditional monolithic satellite. Terms related to SAS are: formation flying, space networks, parted instruments and cluster navigation, the latter being the particular topic of this Doctoral research. It proposes to focus on aspects related to the relative navigation (onboard precise determination of relative orbit and orientation) between the segments and their use in guiding and controlling them autonomously.

Keywords: cluster navigation, orbit, attitude, onboard proccesing, autonomous guidanec and control

### Introducción

La presente investigación Doctoral aborda las Misiones Espaciales Satelitales a partir de un nuevo paradigma [1]: Satélites de Arquitectura Segmentada (SAS) como parte de un Sistema Aeroespacial Distribuido (SAD).

Una misión espacial-satelital de arquitectura segmentada propone distribuir las funciones tanto de la plataforma de servicio como del módulo de carga útil [1][4] en distintos satélites que se agrupan formando un clúster.

Cada uno de los satélites que conforman el clúster es llamado segmento. Cabe aclarar que si bien en general se hace referencia a los segmentos como segmentos de vuelo, en el paradigma de arquitectura segmentada una estación terrena también puede ser considerada como un segmento mas del sistema. Así mismo, un segmento puede estar constituido por dos o mas nodos.

El vuelo en clúster conlleva un gran esfuerzo de coordinación en la operación de los segmentos, por lo que la tendencia es a automatizar procesos vinculados a la prevención de colisiones, acoplamiento, reposicionamiento dentro de la constelación y posicionamiento preciso del instrumento distribuido.

Esto último implica un desafío tecnológico muy importante: controlar la posición relativa de los segmentos con extrema precisión.

Una de las principales tecnologías habilitantes asociada a este desafío tecnológico es la navegación en clúster.

La presente investigación Doctoral propone centrarse en aspectos referentes a la navegación relativa entre los segmentos y su utilización en el guiado y control de los mismos.

Los sistemas de guiado y control son consumidores de los datos generados por el sistema de navegación, por lo que modernamente se abordan las tres áreas como una sola temática general, permitiendo adquirir una visión sistémica del problema. De esta manera, introducirse en las disciplinas de guiado y control resulta fundamental para el desarrollo de la presente propuesta de Tesis Doctoral.

La navegación relativa típicamente se sirve de filtros para combinar diferentes fuentes de información y tipos de datos provenientes de sensores con niveles de precisión muy diferentes, para estimar los vectores de estado de los vehículos en tiempo real, por lo que se implementará la fusión de varios sensores a fin de obtener algoritmos de navegación con performance tal que contribuyan a avanzar el estado del arte en la presente temática.

Para misiones de vuelo en clúster, ya sean cooperativas o no cooperativas, los requerimientos de precisión en los sistemas de navegación son usualmente más altos que para misiones donde un sólo satélite está involucrado. En potenciales aplicaciones como interferometría, o gravimetría, se puede requerir altísima precisión [3] en posición y velocidad relativa. Por ejemplo, si se considera docking entre dos vehículos, los requerimientos pueden definirse en términos centímetros o milímetros de error en posición relativa.

Se espera que la tecnología de navegación en clúster permita ofrecer mejores prestaciones en la determinación precisa del estado de los segmentos y habilitar tanto el desarrollo de instrumentos partidos como también de sistemas aeroespaciales distribuidos. En particular los instrumentos partidos permitirían obtener información de origen espacial que de otra manera sería muy complicada y costosa de lograr con las tecnologías actuales.

## Resultados

### Derivados del estudio del estado del arte:

Como fruto del estudio del estado del arte se llega a una primer conclusión, preliminar, sobre la problemática a resolver: ¿Cómo resolver la navegación relativa partiendo de un clúster con 2 segmentos generalizando la solución para un clúster con tres segmentos? Planteándose un escenario de prueba donde el conjunto mínimo de segmentos del clúster sea  $N=3^*n$  ( $c/n:1,2,3$ ).

Así mismo se proponen dos instrumentos partidos como aplicaciones candidatas a condicionar los requerimientos de un SAD compuesto por SAS, y son: Hiper resolución (en espectro visible, infrarrojo; hiper espectral); Antena partida (SAR, geo localización, comunicaciones); Interferometría y gravimetría.

Otras de las conclusiones devengadas del estudio del estado del arte es que, dado que se seleccione como fuente de datos secundaria para fusión a un sistema de adquisición de imágenes a bordo, hay una solución de compromiso [6] a la hora de elegir entre visión estéreo [7], que entrega mas robustez y precisión, contra visión mono, que tiene las ventajas de consumir menos energía, espacio y volumen, y menor probabilidad de falla (menos elementos constituyentes del sistema). Una alternativa a explorar ería la posibilidad de generar visión estéreo a partir de un único sensor matricial y un diseño óptico que permita generar las imágenes Iz+De.

Finalmente se plantea el siguiente interrogante: ¿En qué medida la dinámica de las comunicaciones entre los segmentos del clúster pasa formar parte del modelo de determinación de órbita y orientación relativas?

#### Derivados de las primeras instancias de exploración e investigación:

Dado que los SAD están comenzando a desarrollarse, no hay un estándar de definiciones en torno a las distintas técnicas, configuraciones, y nombres en general, por lo que se trabajó en un conjunto de definiciones para poder hacer referencia en este trabajo. Así mismo se trabajó en la exploración de las distintas tecnologías habilitantes de este nuevo paradigma de los SAD.

Se avanzó en la definición en alto nivel de requerimientos de un SAS, principalmente observando la característica de navegación autónoma.

Se inició el estudio sobre modelado de sensores y actuadores, particularmente Gyros, StarTracker (a partir de Gyros), y GPS [2] (a partir de órbita). Complementariamente se está explorando la posibilidad de incorporar HIL y SIL al esquema de sensores y actuadores, hay avances relativos sobre HIL para Gyro (podría ser utilizado para cerrar un lazo de determinación de orientación fusionando con visión artificial desde otro segmento).

Se avanzó hasta la experimentación con el simulador de dinámica traslacional (órbita), teniendo en cuenta perturbaciones gravitacionales hasta J2 [5]. Como producto derivado se trabajó en un algoritmo de transformación de sistema de coordenadas geográfica LLH (GPS) a XYZ y en un método de validación de propagadores orbitales y TLE, basado en telemetría adquirida por GPS en vuelo tema candidato a una publicación). Los resultados obtenidos muestran que es posible comparar las estimaciones con datos medidos y se observa un patrón de error que evoluciona en el tiempo como era esperado, debido a la divergencia natural del modelo respecto de los datos medidos, en función del tiempo.

Se inició el estudio sobre simulación de dinámica rotacional (orientación).

Se inició el estudio sobre los modelos de movimiento relativo, basado escenarios.

Sobre el filtro de navegación distribuido: se iniciaron estudios sobre comunicaciones satelitales, iniciando por los flujos de análisis y diseño de un radio enlace tierra-satélite (up/down link). Diagramas y modelos computacionales desarrollados y en etapa de revisión.

## Referencias

- [1] Brown, O., & Eremenko, P. (2006). Fractionated space architectures: a vision for responsive space. DEFENSE ADVANCED RESEARCH PROJECTS AGENCY ARLINGTON VA.
- [2] <http://www.gps.gov/>
- [3] Alfriend, K., Vadali, S. R., Gurfil, P., How, J., & Breger, L. (2009). Spacecraft formation flying: Dynamics, control and navigation (Vol. 2). Butterworth-Heinemann.
- [4] Ley, W., Wittmann, K., & Hallmann, W. (Eds.). (2009). Handbook of space technology (Vol. 22). John Wiley & Sons.
- [5] Curtis, H. (2013). Orbital mechanics for engineering students. Butterworth-Heinemann.
- [6] Segal, S., Gurfil, P., & Shahid, K. (2014). In-orbit tracking of resident space objects: A comparison of monocular and stereoscopic vision. IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems, 50(1), 676-688.
- [7] Segal, S., Carmi, A., & Gurfil, P. (2014). Stereovision-based estimation of relative dynamics between noncooperative satellites: theory and experiments. IEEE Transactions on Control Systems Technology, 22(2), 568-584.

# Hormigones coloreados sustentables: Propiedades y durabilidad

## Sustainable colored concrete: Properties and durability

Presentación: 00/00/0000

Doctorando:

**Verónica Fernanda Artigas**

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba / Universidad Nacional de Salta  
veronicaartigas6@gmail.com

Director/es:

**Maria Josefina Positieri**

**Maria Virginia Quintana**

### Resumen

La perlita es una roca de origen volcánico, cuya propiedad sobresaliente es la de expandirse cuando es sometida a la acción del calor aumentando hasta veinte veces su volumen. Expandida, es utilizada principalmente en la industria de la construcción como aislante térmico y acústico. Durante el proceso de fraccionamiento de la misma se producen desechos del mineral llamados "finos de perlita". Este trabajo abarca el estudio de hormigones autocompactantes coloreados (HACC) con la incorporación de finos de perlita (FP), planteando distintas dosificaciones con el fin de analizar las propiedades en estado fresco y endurecido de los hormigones para definir si es viable su uso como reemplazo de parte del cemento en la mezcla.

Palabras claves: HACC, Perlita, Sustentabilidad.

### Abstract

Perlite is a volcanic origin rock, whose outstanding property is to expand when subjected to the action of heat, increasing its volume up to twenty times. Expanded, it is used mainly in the construction industry as thermal and acoustic insulation. During its fractionation process mineral waste called "perlite fines" is produced. This work covers the study of colored self-compacting concrete (C-SCC) with perlite fines (PF) incorporation, different mixtures development is proposed in order to analyze concrete fresh and hardened state properties to define if its use is feasible as a replacement of a cement part in the mixture.

Keywords: SCCC, Perlite, Sustainability.

### Introducción

El hormigón es el material más utilizado, tanto para construcciones estructurales como no estructurales. Ya en el s. III A.C, los romanos utilizaban el hormigón para puentes, cúpulas, paredes, puertos, calles y sistemas de drenaje y canalizaciones de agua. Sin embargo, se trataba de un hormigón diferente del que conocemos en la actualidad, pero aun así, las reacciones químicas básicas eran similares y también las materias primas utilizadas entonces eran parecidas, aunque en la actualidad como es de esperar, el avance en las tecnologías lleva a considerar los llamados hormigones especiales. Y por otro lado a partir del informe Brundtland de 1987 de la ONU, se incorpora fuertemente el concepto de sustentabilidad. Que en el caso de los elementos constructivos se traduce en hormigones sustentables.

Considerando los materiales componentes del hormigón, en el caso del cemento existen actualmente diferentes clases y tipos y consecuentemente se abren muchas posibilidades de la aplicación eficaz de los mismos en las mezclas cementíceas.

Las características de las propiedades del hormigón, fácil de mezclar, transportar, colocar, con buenas propiedades mecánicas en estado endurecido, que no requiere demasiado mantenimiento lo convierten en un material económico y un material de construcción de amplio uso en el ámbito mundial.

La elaboración del hormigón conlleva un importante consumo de recursos naturales y de energía, además de ocasionar residuos. Dentro de los materiales constituyentes del hormigón, la elaboración del clinker de cemento Portland es la que mayor emisión de CO<sub>2</sub> produce, entre 730 y 990 kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de material procesado, Battelle (2002). La búsqueda de la disminución del CO<sub>2</sub> para disminuir la contaminación ambiental al fabricar el cemento, conlleva la utilización de herramientas tecnológicas que permiten consumir menos clínker. Aparecen así los hormigones con adiciones activas y no activas, que mejoran aspectos de trabajabilidad, resistencia y durabilidad.

Por otra parte surgen necesidades de entorno vivencial más agradables y una de las maneras es darle color a los elementos constructivos, ya sea solados, bloques, hormigones. Una de las formas de lograrlo es utilizando el color. Esto ha conducido a la aparición del Hormigón Coloreado (HC).

Además, la filosofía actual de un presente y un futuro sustentable plantea la problemática de obtener hormigones con bajo contenido de cemento, con la adición de finos activos y, coloreados a través de pigmentos. Y que satisfagan las condiciones de trabajabilidad y resistencia mecánica con durabilidad aceptable.

En este marco se proponen dosificaciones de hormigones autocompactable colores (HACC) utilizando finos de perlita, que son residuos de proceso de la industria minera en la zona de San Antonio de los Cobres (Salta – Argentina) en reemplazo de una parte del contenido de cemento.

Las aplicaciones de este hormigón podrán estar destinadas a pisos (plazas, peatonales, playas de estacionamiento, naves de taller y pavimentos en general), también a la industria de los pre moldeados, y además como hormigón estructural en elementos vistos de edificios con alto valor arquitectónico.

La complejidad y diversidad de los materiales componentes del HACC y la necesidad de optimizar su diseño, justifican un procedimiento de diseño por etapas aplicando el concepto de material compuesto. En este sentido, se plantea la realización de ensayos sobre pastas y hormigones.

En estado fresco se abarcará la realización de los ensayos Cono de Marsh y Mini-slump a nivel de pastas, mientras que a nivel hormigones se efectuaran los ensayos de escurrimiento, escurrimiento con anillo japonés, caja en L, embudo en V y peso unitario. En estado endurecido, a nivel de hormigones se evaluará el color, se realizarán ensayos de resistencia a compresión de probetas cilíndricas, módulo de elasticidad, succión capilar, absorción, carbonatación y abrasión.

## Metodología

### Caracterización de los materiales a utilizar:

- Cemento: se utilizará cemento Pórtland CPC40 de procedencia local. Caracterización química. Determinación de densidad (IRAM 1624) y superficie específica (IRAM 1623).
- Finos de perlita: Determinación de densidad, pasante del tamiz Nº 200, superficie específica (IRAM 1623), composición química, índice de actividad puzolánica con cemento portland y con cal y requerimiento de agua (IRAM 1654), método de ensayo de la puzolanicidad para los cementos puzolánicos (IRAM 1651), contracción por secado (IRAM 1761).
- Pigmento: se utilizarán pigmentos inorgánicos, de dos colores distintos. Los pigmentos son a base de óxidos de hierro. Determinación de densidad, superficie específica (Blaine) y composición química. Ensayos según ASTM C 979.
- Agregados finos: Granulometría (IRAM 1505), módulo de finura (IRAM 1505), densidad condición sss (IRAM 1520) y absorción (IRAM 1520).
- Agregados gruesos: Granulometría (IRAM 1505), módulo de finura (IRAM 1505), densidad (IRAM 1533), P.U.S. (IRAM 1548), P.U.C. (IRAM 1548), contenido de espacios vacíos (IRAM 1548) y absorción (IRAM 1533).
- Superfluidificante: Determinación de residuo sólido.

### Compatibilidad de cemento y aditivos:

- Dosificación de pastas con distintos porcentajes de finos de perlita (relación perlita/cemento de 0,10; 0,15 y 0,20).
- Ensayos en estado fresco sobre las pastas para determinar el porcentaje de aditivo para la dosis óptima: Cono de Marsh y Mini-Slump.

Dosificación de los hormigones: Se plantean doce familias de hormigones.

Ensayos de hormigones en estado fresco: Densidad y contenido de aire del Hormigón Fresco (IRAM1562), extendido o asentamiento (según corresponda), extendido con Anillo Japonés, caja L y embudo en V.

Ensayos de hormigones en estado endurecido: Medición y evaluación del color a 28, 90 y 180 días, resistencia a compresión a 7, 28, 90 y 180 días (IRAM 1546), módulo de elasticidad a 28, 90 y 180 días (ASTM C 469), capacidad de succión capilar y velocidad de succión capilar a 28 días (IRAM 1871), penetración del agua a presión a 28 días (IRAM 1554), conductividad térmica a 28 días, ultrasonido a 28 días, absorción total a 360 días (ASTM C642), abrasión a 360 días, carbonatación a 720 días, contracción por secado (IRAM 1597).

## Resultados

En cuanto a la caracterización de los materiales a utilizar, solamente mencionaremos los resultados obtenidos en los ensayos realizados sobre los finos de perlita (FP), ya que los ensayos realizados sobre el cemento, los pigmentos y los agregados son rutinarios y los resultados obtenidos estuvieron siempre dentro de los límites esperados.

- Densidad FP: 2.230 kg/m<sup>3</sup>
- Superficie específica FP: 52.800 m<sup>2</sup>/gr
- Requerimiento de agua FP: 95.4%
- Composición química de FP por difracción de rayos X (Figura 1 y Tabla 1)
- Microscopía electrónica de barrido de FP (Figura 2)
- Contracción por secado FP: -0,077%
- Coeficiente de puzolanicidad por Frattini de FP: 1,17 a los 8 días y 1,05 a los 15 días

En cuanto a las dosificaciones de pastas, se elaboró una pasta patrón (sin contenido de perlita ni pigmento), con relación agua/cemento de 0,4. Luego, se elaboraron pastas con relaciones perlita/cemento iguales a 0,10; 0,15 y 0,20 (denominadas P10, P15 y P20) y pastas con pigmentos (A6 con pigmentos amarillos y R6 con pigmentos rojos). A continuación se mezclaron pigmentos y perlita en la misma pasta, obteniéndose seis combinaciones (P10-A6, P15-A6 y P20-A6 por un lado y P10-R6, P15-R6 y P20-R6 por el otro). En la Tabla 2 se resume cuáles fueron los materiales componentes de cada dosificación. El símbolo "+" hace referencia a los componentes presentes en la pasta y el símbolo "-" a los ausentes.

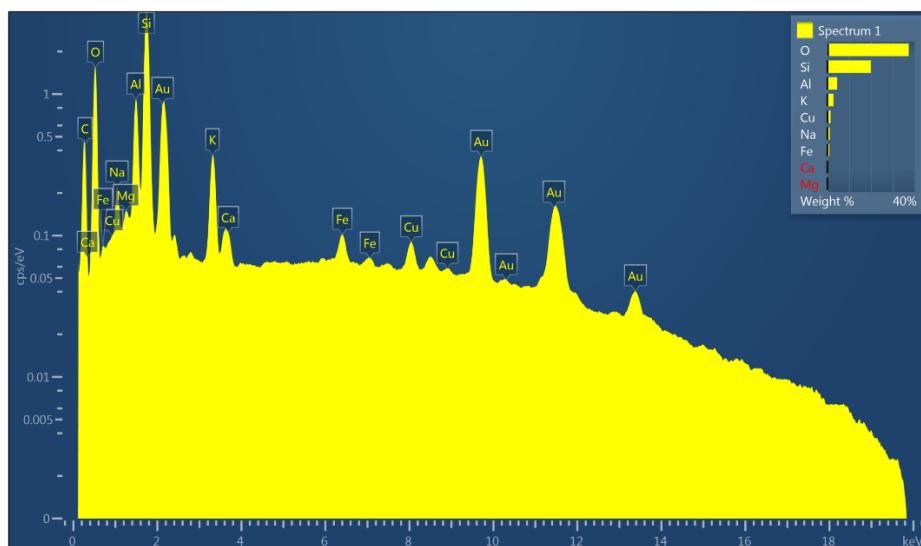


Figura 1 – Gráfico composición del material FP

Tabla 1 - Composición semi-cuantitativa (EDS) de los FP

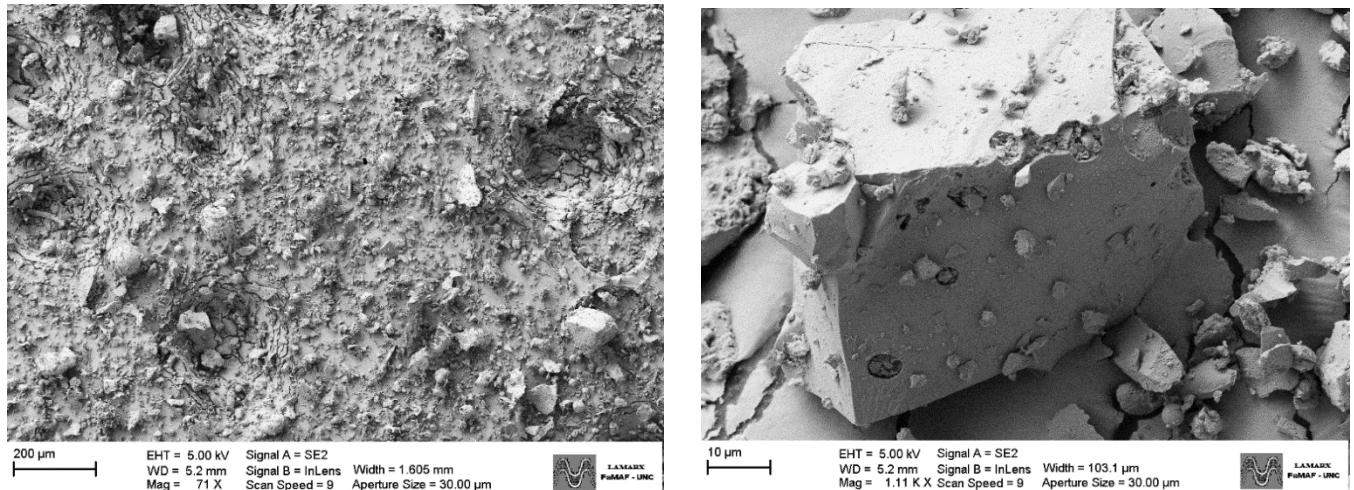


Figura 2 - Imagen mediante SEM de los cristales laminares de clinoptilolita-Na

Cabe destacar que en todos los casos la relación agua/cemento se mantuvo constante en 0,4. En cuanto a la dosis de pigmento adicionada, según lo expuesto por Positieri (2005) la dosificación de los pigmentos se realiza en porcentaje del peso de cemento para un metro cúbico de hormigón. A medida que se incrementa el porcentaje de pigmento la intensidad del color obtenido aumenta hasta llegar a un punto de saturación, a partir del cual si se emplea mayor contenido de pigmento la intensidad del color permanece prácticamente constante. De acuerdo a la bibliografía consultada dicho punto de saturación ronda los 6% en relación al peso del cemento, por lo tanto se tomó esta dosis en todos los casos. La dosis de aditivo superfluidificante empleada en cada caso dependió de lo necesario para alcanzar valores satisfactorios en los ensayos y de la observación o no de segregación en la mezcla. Siempre se incorpora como porcentaje del peso del cemento.

Pastas	Cemento	FP	Pigmento		SF
			Amarillo	Rojo	
PP	+	-	-	-	+
P10 / P15 / P20	+	+	-	-	+
A6	+	-	+	-	+
R6	+	-	-	+	+
P10-A6 / P15-A6 / P20-A6	+	+	+	-	+
P10-R6 / P15-R6 / P20-R6	+	+	-	+	+

Tabla 2 – Dosificaciones de las pastas cementicias

De acuerdo a los valores obtenidos en el ensayo de cono de Marsh, se determinaron las dosis de saturación para cada una de las pastas, las cuales se presentan en la Tabla 3. Los resultados del ensayo de mini-slump obtenidos se grafican en la Figura 3 y corresponden a las pastas con dosis óptimas en cada caso.

Pasta	Dosis Óptima
PP	0,55%
P1	0,60%
P2	0,65%
P3	0,70%
A6	0,65%
R6	0,70%
P10-A6	0,85%
P15-A6	1,00%
P20-A6	1,15%
P10-R6	0,75%
P15-R6	0,90%
P20-R6	0,90%

Tabla 3 – Dosis óptimas de aditivo

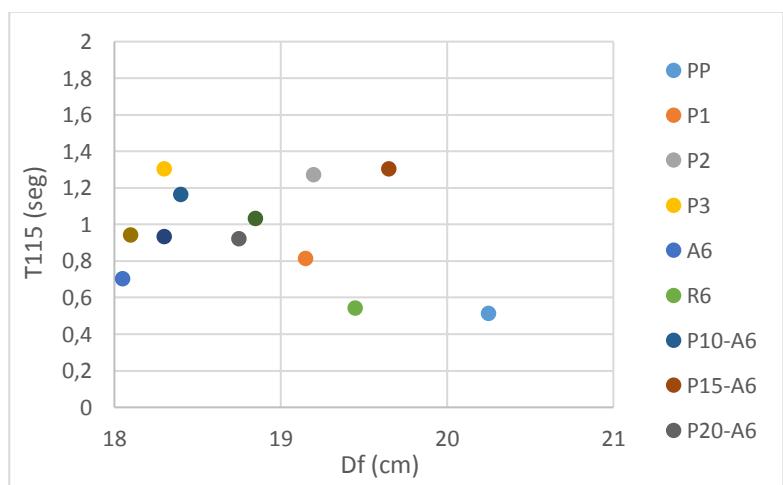


Figura 3– Resultados del ensayo de Mini-slump

Para la elaboración de los hormigones se consideró un hormigón patrón, tres hormigones con contenido creciente de finos de perlita (10, 20 y 30% en reemplazo del cemento), un hormigón solo con pigmento amarillo, otro solo con pigmento rojo y seis hormigones donde se combinaron los pigmentos y los FP. En todos los casos se mantuvo constante la relación agua/material fino en 0,45, el porcentaje de pasta en 50% y el porcentaje de agregado grueso en 35%. La dosis de aditivo superfluidificante fue la necesaria para alcanzar la fluidez buscada en cada caso.

Hormigones	HP	P10	P20	P30	A	R	P10-A	P20-A	P30-A	P10-R	P20-R	P30-R
Finos de perlita	-	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+
Pigmento amarillo	-	-	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-
Pigmento rojo	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+

Tabla – Dosificaciones de los hormigones

A continuación se presentan los resultados obtenidos en estado fresco para los hormigones elaborados. La Figura 3 muestra el gráfico de los valores de diámetro de extendido obtenido con y sin anillo japonés. La Figura 4 muestra la relación H2/H1 del ensayo de Caja en L y la Figura 5 muestra los tiempos de pasaje por el embudo en V.

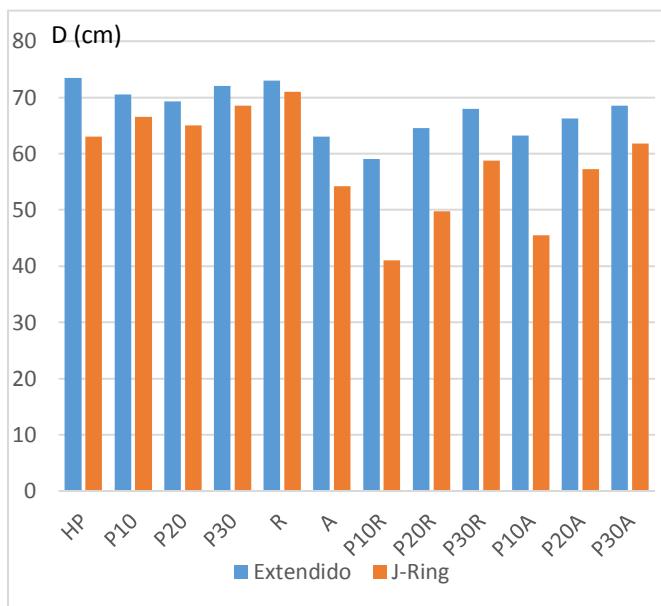


Figura 3 – Resultados ensayos de extendido y J-ring

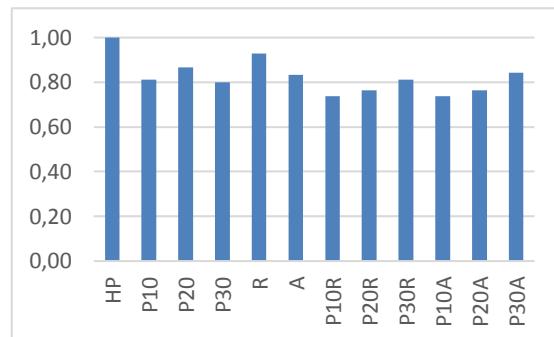


Figura 4 – Resultados relación H2/H1 del ensayo de Caja en L

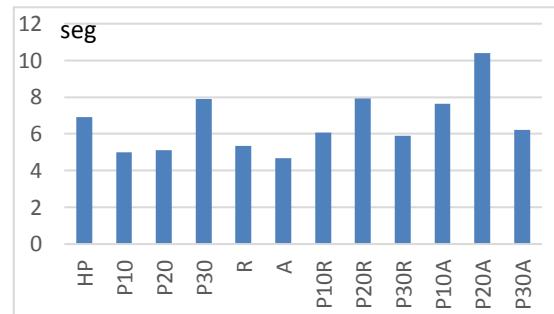


Figura 5 – Resultados tiempo de paso por Embudo en V

De acuerdo a la clasificación de HAC según el diámetro de extendido casi todos los hormigones están dentro del SF2 (660 – 750 mm) de aplicación en la mayoría de las estructuras (se debe rehacer el ensayo para P10R y P10A ya que en estos casos se obtiene un valor por debajo del mínimo).

En cuanto a la viscosidad, evaluada a partir del embudo en V tenemos en su mayoría  $T_v < 8\text{seg}$ , indicando hormigones con una gran capacidad de llenado aun cuando exista congestión de armaduras. Se pueden autonivelar y generalmente presentan una buena terminación. Sin embargo, son más susceptible de presentar segregación y exudación.

La relación H2/H1 denominada Índice de Bloqueo se encuentra en todos los casos por encima de 0,75.

En cuanto a los resultados en estado endurecido, se tienen hasta el momento los de resistencia a compresión y módulo de elasticidad a los 28 y 90 días que se muestran a continuación (Figura 6 y Figura 7).

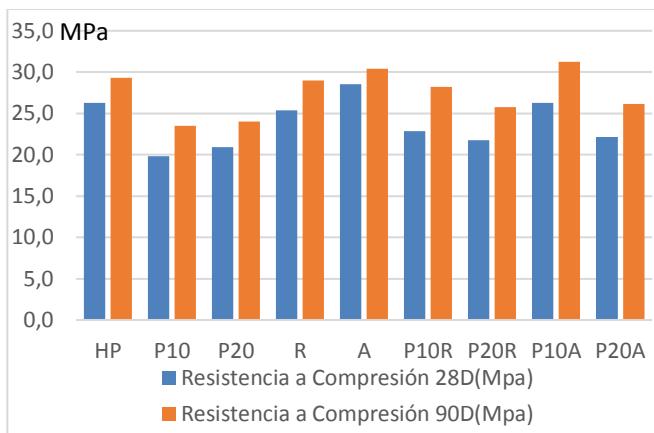


Figura 6 – Resultados ensayos a compresión

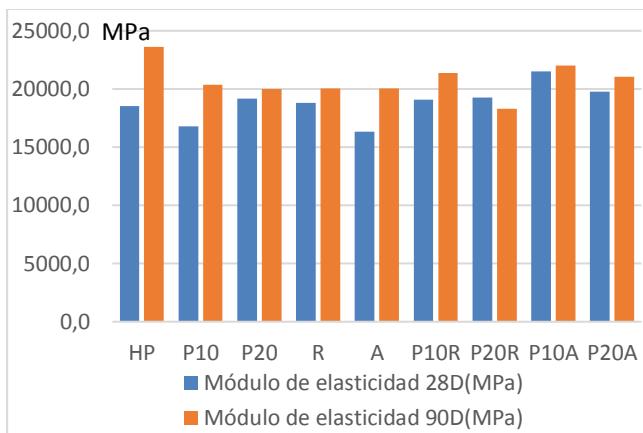


Figura 7 – Resultados ensayos de módulo de elasticidad

## Conclusiones

- El índice de puzolanicidad obtenido hasta la edad de 15 días no indicaría propiedades puzolánicas por parte de los FP desde el punto de vista químico.
- El ensayo de cono de Marsh permitió ver que al incorporar perlita se incrementó la dosis de aditivo superfluidificante necesaria para alcanzar la saturación, lo cual puede deberse a la mayor absorción de agua de mezclado por parte de este material fino. Adicionar perlita aumenta la viscosidad plástica de la mezcla.
- El ensayo de mini-slump no muestra variaciones significativas en los resultados entre la pasta patrón y las pastas con incorporación de pigmentos y de FP, por lo tanto la cohesión no se modifica significativamente con dichas adiciones.
- Es viable la incorporación de FP en pastas autocompactantes coloreadas desde el punto de vista de las propiedades en estado fresco, ya que producen un efecto positivo en la cohesión y no modifican sustancialmente el resto de dichas propiedades.
- En la etapa de hormigones se observó una marcada disminución de la trabajabilidad de la mezcla al incorporar los FP, requiriendo una dosis mayor de superfluidificante para alcanzar la fluidez buscada. Los pigmentos de color amarillo también disminuyen la fluidez de la mezcla debido a la forma lajosa de sus partículas.
- De acuerdo al criterio visual establecido para los HAC, podemos concluir que todos los hormigones elaborados tanto con FP como con FP y pigmentos mostraron estabilidad frente a la segregación.
- La habilidad de pasar a través de armaduras y obstáculos medida con el J-ring y la caja en L, disminuye con la incorporación de los FP pero se mantiene dentro de los límites definidos para los HAC.
- El tiempo de flujo por el embudo en V se encontró dentro de los límites estipulados en todos los casos, indicando una buena capacidad de paso en los hormigones elaborados con FP y pigmentos.
- La resistencia a compresión del hormigón se ve disminuida al incorporar los FP, este efecto es notorio a los 28 días de edad, mientras que a los 90 días de edad los valores de resistencia a compresión tienden a igualarse entre el patrón y los demás hormigones.

## Referencias

Battelle (2002). The business of innovation. Summary report. Toward a sustainable cement industry. An independent study commissioned by World Business Council for Sustainable Development.

Positieri, M. "Propiedades físicomecánicas y durabilidad del hormigón coloreado" Tesis doctoral. (2005)

# AVALUACIÓN DE LA RECUPERACIÓN DE ESTRUCTURAS DE CONCRETO ARMADO POR REMOCIÓN SÓLO DE LA CAPA AFECTADA DEL RECUBRIMENTO DE LA ARMADURA.

Evaluation of repair in reinforced concrete when only take off the coating layer of de Steel bars.

Presentación: 00/00/0000

Doctorando:

**José Emídio Alexandrino Bezerra**

Universidade de Fortaleza

[joseemidiobezerra@outlook.com](mailto:joseemidiobezerra@outlook.com)

Director/es:

**Prof. Dr. Antônio Eduardo Bezerra Cabral y Prof. Ing. Angel Oshiro**

## Resumen

En esta investigación se utilizaron especímenes prismáticos (CPP) con dimensiones de 45x80x90 mm moldeados con concreto, mortero estructural, mortero polimérico y graute. Cada CPP tiene dos barras de acero CA 60 Ø 5.0 mm insertadas. Las barras se usaron en tres condiciones: pintura protectora a base de zinc, pintura protectora a base de nitrito y sin protección. Las propiedades físicas de los materiales, como la resistencia a la compresión, la absorción de agua y la resistividad eléctrica, se midieron en muestras cilíndricas (CPC). Los CPP se sometieron a ciclos de secado durante cinco días en un horno a 50 °C, seguidos de dos días de humectación por inmersión parcial en solución de NaCl al 3,5%. Despues de cada ciclo, los potenciales de corrosión se midieron con equipos con voltímetro de alta impedancia y semicélula de cobre / sulfato de cobre. Así, se obtuvieron datos que permitieron comparar la eficiencia del concreto, del mortero estructural, mortero polimérico e del graute contra el ataque del cloruro. Así, se busca descubrir cual material tiene un rendimiento mejor. Esta pesquisa está en andamiento y se concluirá en 16/12/2019.

Palabras clave: métodos electroquímicos, potencial de corrosión, mortero, concreto, cloruros, nitritos.

## Abstract

*In this investigation, prismatic specimens (CPP) with dimensions of 45x80x90 mm molded with concrete, structural mortar, polymeric mortar and graute were used. Each CPP with two CA 60Ø 5.0 mm steel bars inserted. The bars were used in three conditions: zinc-based protective paint, no protection and nitrite-based protective paint. The physical properties of the materials, such as compressive strength, water absorption and electrical resistivity, were measured in cylindrical samples (CPC). The CPPs were subjected to drying cycles for five days in an oven at 50 °C, followed by two days of wetting by partial immersion in 3.5% NaCl solution. After each cycle, the corrosion potentials were measured with equipment with high impedance voltmeter and copper / copper sulfate half cell. Thus, data were obtained that allowed comparing the efficiency of concrete, structural mortar, polymeric mortar and graute against chloride attack. It is desired to discover which material has a better performance. There is a research will finish on 12/16/2019.*

*Keywords: electrochemical methods, corrosion potential, mortar, concrete, chlorides, nitrites*

## Introducción

Las reparaciones estructurales son muy importantes y debe hacerse con cuidado. Diversos autores recomiendan la remoción de todo el hormigón afectado por la corrosión de la armadura como condición *sin ne qua non* para realizar la deseada reparación. Otros autores mencionan que dependiendo de la extensión del corte y la capacidad resistente residual puede ser necesario apuntalar el elemento estructural, a pesar que en muchos casos es difícil por los trastornos que puede causar a los usuarios de los inmuebles residenciales y comerciales.

Aunque autores y normas indican que se debe remover todo el hormigón alrededor de la barra oxidada, es habitual por parte de profesionales y empresas, remover sólo la capa de recubrimiento sin desplazar el hormigón por detrás de la barra cuando la corrosión no es muy intensa. Así, la desoxidación es hecha solamente en la parte expuesta de la barra, dejando inmersa en el hormigón original la parte posterior de la misma.

Seguro que no se puede negar la importancia de la remoción de agentes agresivos en la región de las fallas, pero algunas veces puede ser peligroso. Entonces, acá si propone evaluar cuál es la pérdida de calidad cuando solo se quita la capa de cubrimiento de las barras de acero y qué solución presenta la mejor relación costo/beneficio para prolongar la vida útil de las estructuras con reparaciones hechas sobre barras de acero no totalmente desoxidadadas.

Además, no toda la corrosión del refuerzo de concreto se debe a la presencia de cloruros, muchos se deben a la carbonatación, que no ataca el acero, solo elimina la protección alcalina del concreto para él. Por el expuesto, resulta razonable y, en principio relevante, estudiar y evaluar la eficiencia y la eficacia de las reparaciones con la remoción parcial del hormigón afectado.

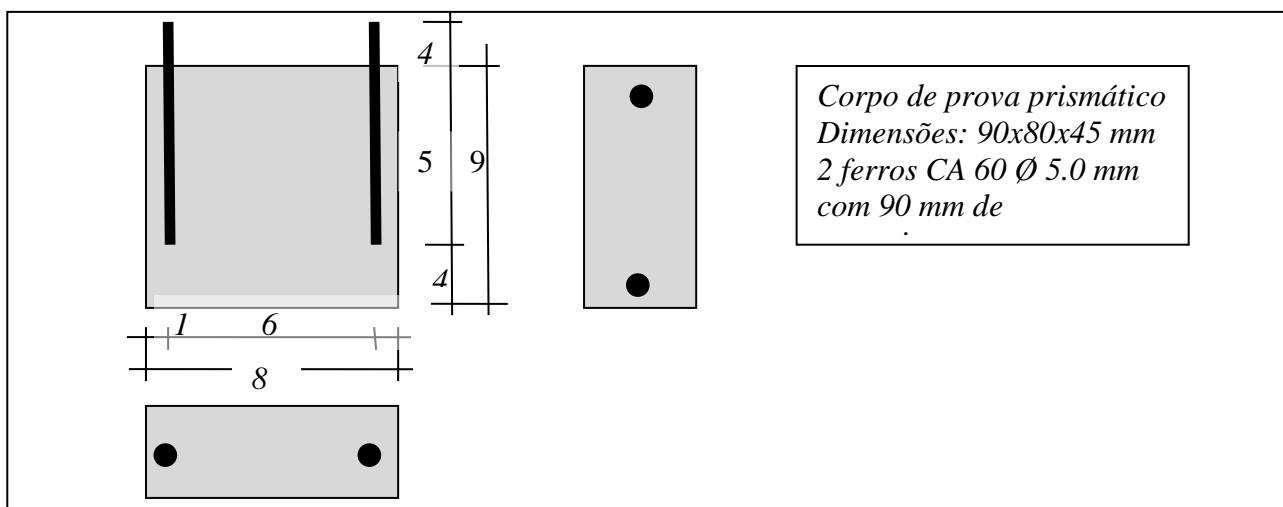
## Objetivo

Avaluar los potenciales de corrosión y la pérdida masiva de las barras de acero en reparación cuando se quita parcial o totalmente el concreto adherido a ellas.

## Metodología

Se han empleadas probetas prismáticas de hormigón armado con dos barras de acero para evaluar la eficiencia de las reparaciones con mortero estructural, mortero polimérico e graute, empleando sistemas de pinturas ricas en zinc y nitritos. Figura 1.

.Figura 1: Probeta de concreto, mortero y graute con dos barras de acero



Fuente: El autor.

Las probetas están siendo sometidas a 12 ensayos acelerados de corrosión inducidos por el ion cloruro a través de ciclos de humectación y secado, hasta el 16 de diciembre de 2019. También, se está haciendo ensayos de carbonatación, pero es un proceso más largo.

Los ensayos han hechos en los Laboratorios de Materiales de Construcción en la *Universidade de Fortaleza* (Unifor) y *Universidade Federal del Ceará* en Brasil. (Tabla 1).

Tabla 1: Fotos del Laboratorio de Materiales de Construcción de Unifor



Fuente: El autor.

Los potenciales de corrosión se están midiendo con equipos que tiene voltímetro de alta impedancia y semicélula de cobre/sulfato de cobre.

Después, serán evaluadas las pérdidas masivas del acero debido a la corrosión en balanza electrónica.

## Caracterización de los materiales

Se moldearon cuerpos cilíndricos de concreto, de mortero estructural, de mortero polimérico e de graute de acuerdo con NBR 7215/96 para las pruebas de caracterización de absorción por inmersión (NBR 9778/05), absorción capilar (NBR 9779/12), cuyos resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Pesos, abrsorción y indices de vacios de los materiales

Ensaios / Material	Concreto	Argamassa	Argamassa	Graute
	1:2:3	Estrutural	Polimérica	Cimentício
Absorção de água por capilaridade (g/cm <sup>2</sup> ). S=19,64	0,47	0,38	0,26	0,31
Absorção de água por imersão. 72 hs. Ref (%)	7,96	12,64	6,68	8,13
Índice de vazios. 72 hs. Ref. (%)	20,8	23,89	6,28	17,54
Massa específica da amostra seca. 72 hs. Ref (%)	2,16	1,89	2,53	2,16
Massa específica da amostra saturada. 72 hs. Ref (%)	2,34	2,14	2,69	2,33

Fuente: El autor.

También se hicieron ensayos complementarios, tales como y migración del ion cloruro por vía electroquímica, resistividad, velocidad de pulso ultrasónico, como así también ensayos mecánicos (resistencia a la compresión, NBR 5739:93 y módulo de elasticidad, NBR 8522:84) y resistividad. Mira la Tabla 3.

Tabla 3: Ensayos de ultrasonidos e rompimientos

Material	tempo pulso	Veloc pulso	BS EM	Resistiv.	CEB 192/88	E	Relação	Fck
	μs	m/s	1254-4/4	KΩ.cm	Risco	GPa	Agua/X	Mpa
Concreto 1:2:3	52,65	3860,50	Bom	17,50	moderado	33,14	0,60	25,0
Argamassa estrutural	49,65	4030,00	Bom	8,00	alto	39,00	0,21	52,0
Argamassa polimérica	50,55	3949,00	Bom	12,70	moderado	35,50	0,15	33,0
Graute	53,35	3749,50	Bom	13,25	moderado	27,30	0,17	40,0

Fuente: El autor;

## Resultados de los ensayos de ataque de cloruros

ASTM - C 876/91 establece los siguientes parámetros para la posibilidad de corrosión en el refuerzo de concreto con base en el potencial de corrosión medido con semicélula de cobre / sulfato de cobre, presentados en la Tabla 3:

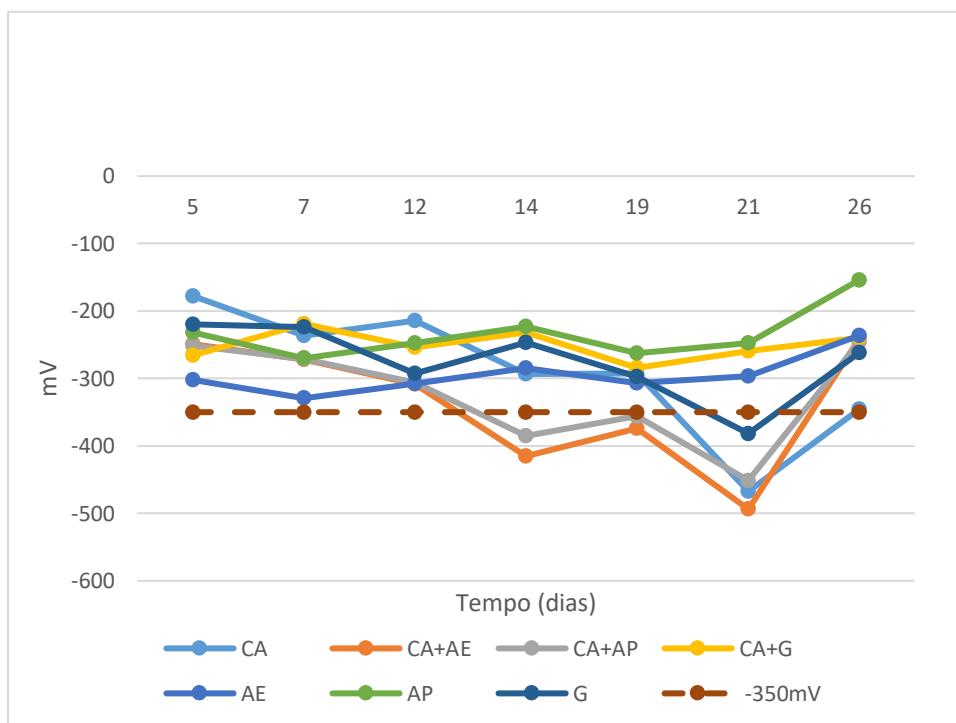
Tabla 4: Potenciales x probabilidades de corrosión

Potenciais de corrosão com semicélula de Cu/SO <sub>4</sub> Cu	Probabilidade de corrosão
Ecorr < -200 mV	Menos de 5%
-200 mV < Ecorr < -350 mV	Cerca de 50%
Ecorr > -350	Mais de 95%

Fuente: ASTM – C 876/91

Para evaluar la calidad de los reparos totales e parciales con protección de pinturas con zinc e nitritos e cubrimientos con morteros estructural, mortero polimérico e graute si harán doce (12) ciclos de secada y humedad. Hasta al momento, con tres ciclos, si tienen los siguientes datos, mostrados en Grafico 1:

Gráfico 1: Potenciales de corrosión de los materiales sometidos a los cloruros.



Fuente: El autor.

## Conclusiones

A través de las líneas de tendencia de cada curva, puede saber cuántos días alcanzan el potencial de -350 mV y se puede afirmar que hay un 95% de posibilidad de corrosión.

Así, se sabe que las probetas de mortero estructural, mortero polimérico y graute aún no tiene corrosión y las probetas solo de concreto, de concreto con reparaciones parciales con mortero estructural e con mortero polimérico la corrosión comenzó con veinte días, en el tercero ciclo.

A fines de diciembre, después del duodécimo ciclo y con el pesaje de las barras de acero, se espera que tener datos concluyentes sobre la eficiencia de las protecciones y comparar las reparaciones parciales como las reparaciones totales.

## Referencias

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 6118:2014. Projeto de estruturas de concreto armado – Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9204: Concreto endurecido – Determinação da resistividade elétrica volumétrica – Método de ensaio, 2012. 12p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 8522:84. Módulo de elasticidade. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015. 9p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007. 9p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7211: 2005 Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11578: 1991 Cimento Portland Composto. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8802: Concreto endurecido — Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2013. 8p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 95739:93. Migração por cloretos, ensaios mecânicos como a resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005. 4p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7480. Aço destinado a armaduras para estruturas de concreto armado – Especificação. São Paulo: ABNT, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TEST MATERIALS. ASTM – C 876: 1991. Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete corrosion potential.
- AMERICAN SOCIETY FOR TEST MATERIALS. ASTM – G1: 2003. Preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens.
- BASF. Manual Técnico, 2017. Acesso 29/05/2019.  
[https://assets.master-builders-solutions.bASF.com/pt-br/bASF%20-%20manual%20técnico%202017%20rev04%20versão%20web%20\(002\).pdf](https://assets.master-builders-solutions.bASF.com/pt-br/bASF%20-%20manual%20técnico%202017%20rev04%20versão%20web%20(002).pdf).
- BRITISH STANDARDS EN 12504-4:2000. Testing Concrete. Determination of ultrasonic pulse velocity. London, 2000.
- CIMENTO.ORG. CP II F – Cimento Portland composto com Fíler. Acesso 29/05/2019.  
<https://cimento.org/cp-ii-f-32-cimento-portland-composto-com-filer/>
- Giudice, Carlos. Corrosión Metálica y mecanismo de protección de los pigmentos inhibidores em pinturas. Notas de clases. Fortaleza: UFC, 2016
- Gjov. Odd E. Durability and design of concrete structures in several environments. Oslo: CRC Press. 2 ed. 2014.
- Helene, P.R.L. A NOVA NB 1/2003 (NBR 6118) E A VIDA ÚTIL DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO. 2014.  
<https://www.phd.eng.br/wp-content/uploads/2014/06/185.pdf>
- Helene, P.R.L. Corrosão em armaduras para concreto armado. São Paulo: Pini, 1976.
- LOURENÇO, M. Z.; SOUZA, C. A. C. Métodos de proteção e aumento da durabilidade do concreto armado. Corrosão e degradação em estruturas de concreto armado: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.
- PACHECO, j.; bilesky, P.; morais, T.R.; grando, f.; helene, P. considerações sobre o Módulo de Elasticidade do Concreto. 56º IBRACON. ISSN 2175-8182. Natal: Ibracon, 2014.
- Pazini. E.F.; Meira, G.R. Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón. Boletín nº 6. Mérida: Alconpat Internacional, 2013.

POSETIERE. M.J., GIOIA, C. Tecnología del Hormigón. Guia de Ensayos. Córdoba: Educo, 2017.

PROCEQ S.A. Canin. Corrosion Analyzing Instrument. Operating instructions. Switzerland. Schwerzenbach:2015.

PROCEQ S.A. Pundit PL 200. Shear Wave Transducers 250 kHz. Operating Instructions. Switzerland. Schwerzenbach:2015.

PROCEQ S.A. Resipod Operating Instructions. Switzerland. Schwerzenbach:2015.

RIBEIRO, D. V. e CUNHA; M. P. T. Técnicas de avaliação e monitoramento da corrosão em estruturas de concreto armado. Corrosão e degradação em estruturas de concreto armado: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.

SÖYLEV, T.A.; RICHARDSON, M.G. Corrosion inhibitors for Steel in concrete: state of the art report. Elsevier. [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). 2006.

VEDACIT IMPERMEABILIZANTES. Manual Técnico, 48<sup>a</sup> Edição. Acesso 29/05/2019.<http://www.vedacit.com.br/uploads/biblioteca/manual-tecnico-vedacit-5.pdf>.

ZERBINO, R. L.; CARRASCO, M.F. Hormigón endurecido. Ese material llamado hormigón. Buenos Aires: Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, 2012.

# Desarrollo de catalizadores sólidos tipo zeolíticos para valorización de derivados de biomasa

## Development of solid zeolitic catalysts for biomass valorization reactions

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Luciana Bonetto**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ)- UTN- CONICET

lbonetto@frc.utn.edu.ar

Director/es:

**Dra. Clara Saux y Dra. María Soledad Renzini**

### Resumen

El objetivo principal de este plan de tesis es el desarrollo de zeolitas micro/mesoporosas mediante síntesis directa y tratamientos alcalinos post síntesis para su aplicación en procesos catalíticos de valorización de biomasa. En este trabajo se propone la generación de porosidad adicional en zeolitas microporosas con estructura ZSM-5 y ZSM-11 mediante síntesis directa empleando almidón soluble y un surfactante catiónico (CTAB) como plantillas mesoporosas. Se estudió el efecto del tiempo de cristalización y la modificación del contenido de almidón y CTAB en la síntesis sobre la obtención de la estructura cristalina y la generación de mesoporosidad en los materiales. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno, área superficial BET, Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES). Los resultados confirmaron que las zeolitas obtenidas por ambas síntesis poseen microporos y mesoporos en su estructura.

Palabras claves: zeolitas, jerarquización, síntesis directa, plantillas mesoporosas, métodos post síntesis.

### Abstract

The main objective of this thesis plan is the development of micro/mesoporous zeolites through direct synthesis and post synthesis alkaline treatments for their use as heterogeneous catalysts in biomass valorization reactions. In this work we propose the generation of additional porosity in microporous zeolites with ZSM-5 and ZSM-11 structures by direct synthesis using soluble starch and a cationic surfactant (CTAB) as mesoporous templates. The effects of the soluble starch and CTAB contents and crystallization times on the crystalline structure and mesoporous generation were studied. The obtained solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption and desorption isotherms, BET surface area, scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The results confirmed that the obtained zeolites by both synthesis possess micro and mesoporous in their structure.

Keywords: Zeolites, Hierarchical, direct synthesis, mesoporous templates, post synthesis methods.

## Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos compuestos por óxidos de silicio y óxidos de aluminio tetraédricamente coordinados que forman una red tridimensional con forma y tamaño de poros uniforme. Estos materiales poseen una amplia variedad de propiedades fisicoquímicas, tales como elevada área superficial, fuerte acidez, alta estabilidad térmica e hidrotermal, selectividad de forma, entre otras. Como consecuencia de sus excelentes propiedades y características, las zeolitas vienen siendo empleadas como adsorbentes industriales y catalizadores heterogéneos en industrias petroquímicas y refinerías gracias al aumento de la eficiencia de estos procesos y a la reducción de los efectos no deseados a nivel medioambiental. Sin embargo, presentan problemas difusionales para moléculas voluminosas, ya que su diámetro de poro (< 2 nm) restringe el acceso a los sitios activos de estos catalizadores.

Por este motivo, surge la necesidad de desarrollar materiales con porosidad adicional, en el rango de los mesoporos, conservando las características y propiedades fisicoquímicas inherentes a las zeolitas microporosas. Para ello, existen una amplia variedad de rutas de síntesis y modificaciones alcalinas post síntesis que pueden emplearse para lograr la “jerarquización” de las zeolitas microporosas. La generación de mesoporosidad a través de la síntesis directa implica el uso de diferentes plantillas mesoporosas, tales como surfactantes catiónicos (CTAB) [1-3] y plantillas supramoleculares. Las plantillas supramoleculares tienen las ventajas de ser no tóxicas, inofensivas, inocuas y de bajo costo. Dentro de las mismas el almidón soluble, la glucosa o el alginato de sodio pueden ser incorporados en el gel de síntesis durante el tratamiento hidrotermal [4-5]. A su vez, entre las modificaciones post síntesis se pueden mencionar la desilicación, utilizando soluciones alcalinas de distintas bases y sales (NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, NaCO<sub>3</sub>) [6-7] para generar una destrucción parcial de la red a través del lixiviado del silicio. Finalmente, el método de recristalización implica la desilicación seguida de un tratamiento hidrotérmico en presencia de CTAB.

Por lo expuesto, para el desarrollo de esta tesis de doctorado en ingeniería mención materiales se plantea la preparación de materiales micro/mesoporosos con topología tipo ZSM-5, ZSM-11, Y y/o BETA mediante diversos métodos de generación de porosidad adicional en la estructura zeolítica y su posterior modificación por la incorporación de distintas especies activas (Cu, Ru, Zr y/o Ni). Los materiales sintetizados y modificados serán caracterizados por diversas técnicas y se evaluará su performance catalítica en una serie de reacciones de valorización de derivados de biomasa.

En el presente trabajo se expone la preparación de zeolitas microporosas jerarquizadas con topología, ZSM-5 y ZSM-11 mediante la síntesis directa empleando distintas plantillas mesoporosas y agentes directores de estructura. Por un lado, se sintetizaron zeolitas ZSM-5 micro/mesoporosas mediante tratamiento hidrotermal utilizando hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como agente director de estructura y almidón soluble para la formación de mesoporosidad. En esta síntesis se propuso el empleo de almidón soluble por ser un biopolímero natural, abundante económico, no contaminante e inocuo, y se estudió el efecto de su contenido en la creación de mesoporosidad y sobre la estructura cristalina.

Por otra parte, se prepararon zeolitas ZSM-11 con porosidad adicional incorporando bromuro de hexadeciltrimetilamonio o bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en el gel de síntesis y utilizando hidroxidotetrabutilamonio (TBAOH) como agente director de estructura. Para esta síntesis, la selección del CTAB se fundamenta en su bajo costo, disponibilidad comercial y alta eficacia en la formación de materiales mesoporosos. En el desarrollo del mismo, se estudió la influencia del tiempo de cristalización en la formación de la estructura cristalina y el efecto del contenido de CTAB en la generación de mesoporosidad.

Los catalizadores micro/mesoporosos obtenidos por los diversos protocolos de síntesis fueron caracterizados mediante diversas técnicas tales como Difracción de rayos X (DRX), Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno, Área superficial BET, Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES) y Microscopía de barrido electrónico (SEM).

En base a los prometedores resultados alcanzados hasta el momento, se continúa trabajando en la creación de mesoporosidad en las zeolitas ZSM-11 mediante tratamiento alcalino con distintas bases y la recristalización utilizando hidróxido de potasio como solución alcalina y CTAB como plantilla mesoporosa.

## Metodología

Para la obtención de las zeolitas ZSM-5 micro/mesoporosas se procedió a mezclar aluminato de sodio, como fuente de aluminio, hidróxido de tetraetilamonio (TEOS), como fuente de silicio, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) con agua destilada a 80°C bajo agitación magnética durante 180 min. Posteriormente, para estudiar el efecto del contenido de almidón en la formación de mesoporosidad, se agregaron a la solución anterior distintas cantidades de almidón soluble comercial (2 - 8 g) previamente disueltos en agua destilada. El gel obtenido se mantuvo con agitación por otros 30 min a la misma temperatura. Finalmente, la mezcla resultante se transfirió a un reactor de acero inoxidable recubierto con camisa de teflón

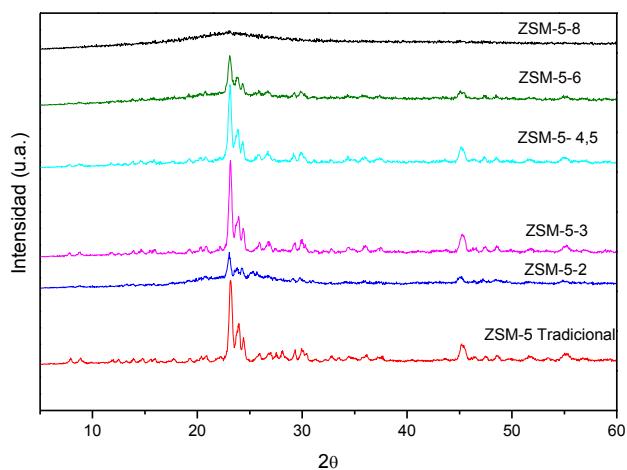
bajo presión autogenerada y se mantuvo en estufa a 140°C para favorecer el proceso de cristalización por 48 h. Los materiales obtenidos fueron denominados ZSM-5-x, en donde x indica el contenido de almidón incorporado en el gel de síntesis.

Por otro lado, para la síntesis de las zeolitas ZSM-11 con porosidad jerarquizada se procedió a mezclar aluminato de sodio, dióxido de silicio como fuente de silicio, hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) con agua destilada bajo agitación a temperatura ambiente hasta homogeneizar la mezcla. La misma se añadió a una solución acuosa de CTAB con NaOH y se mantuvo con agitación a temperatura ambiente por 2 horas. Posteriormente, la mezcla resultante se transfirió a un reactor de acero inoxidable recubierto con camisa de teflón bajo presión autogenerada y se mantuvo en estufa a 140 °C a diferentes tiempos para cristalización (2 – 8 días). Los materiales obtenidos de esta manera fueron denominados ZSM-11-x, en donde x representa el tiempo de cristalización. Para estudiar el efecto del contenido de CTAB en la creación de mesoporosidad, se trabajó con diferentes cantidades de este surfactante incorporado en el gel de síntesis (0 – 1,5 g) en un período de cristalización de 4 días. Estos materiales se denominaron ZSM-11-4-y, en donde y indica el contenido de CTAB en el gel de síntesis.

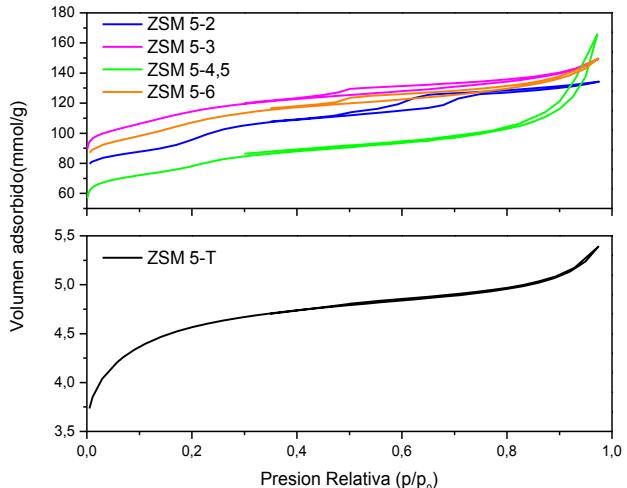
Los productos sólidos obtenidos en estos procedimientos fueron filtrados y lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro; desorvidos con flujo de nitrógeno y finalmente calcinados en mufla a 500°C por 8 horas para remover los agentes directores de estructura y las plantillas mesoporosas ocluidas en la estructura zeolítica.

## Resultados

Con el objeto de evaluar el efecto del contenido de almidón sobre las características texturales y morfológicas de los materiales zeolíticos del tipo ZSM-5 se presentan en la Figura 1 los patrones de difracción de rayos X (DRX) y en la Figura 2 las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los materiales obtenidos.



**Figura 1.** DRX de los materiales preparados en función del contenido de almidón.



**Figura 2.** Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>.

Como se observa en la Figura 1, las zeolitas sintetizadas con un máximo de 6 g de almidón soluble poseen estructura cristalina, puesto que exhiben los picos de difracción característicos de las zeolitas con topología ZSM-5 bien resueltos. En el caso del material obtenido al incorporar 8 g de almidón en la síntesis (ZSM-5-8) presenta el patrón característico de un sólido amorfico.

A su vez, en la Figura 2 se observa que las zeolitas ZSM-5 tradicional exhibe isotermas tipo I característica de materiales microporosos. Se graficó su isoterma en un gráfico individual para poder observar sus características, puesto que el volumen adsorbido fue considerablemente inferior al de los materiales jerarquizados. Cuando se incorporó almidón en el gel de síntesis, los materiales presentaron isotermas combinadas tipos I y IV con variación en el lazo de histéresis según el contenido de almidón confirmando la presencia de micro y mesoporos en la estructura zeolítica. En la Tabla 1 se resumen las propiedades texturales de los sólidos obtenidos en función del contenido de almidón soluble.

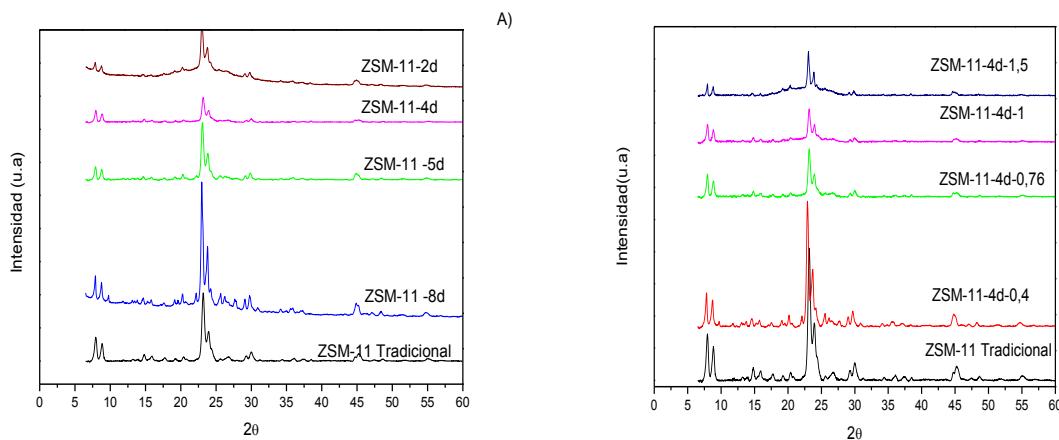
**Tabla 1:** Propiedades texturales de los materiales preparados.

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>TOTAL</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICRO</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MESO</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>PORO</sub> (nm)
ZSM-5 T	266,21	0,121	0,121	-	2,8
ZSM-5-2	275,34	0,213	0,056	0,157	3,01
ZSM-5-3	263,21	0,231	0,105	0,126	3,51
ZSM5-4,5	295,26	0,232	0,085	0,147	3,14
ZSM-5-6	191,78	0,257	0,056	0,201	5,35

De los resultados aquí presentados se evidencia un aumento en la mesoporosidad de las zeolitas que acompaña el contenido del carbohidrato en el gel de síntesis. Dicho incremento se produce a expensas de la reducción de microporosidad en su estructura, puesto que el volumen de microporos de los materiales sintetizados disminuye en comparación con el de la zeolita tradicional. A su vez, el volumen total y el diámetro promedio de poros incrementaron con el contenido de almidón en comparación con el de la zeolita ZSM-5 tradicional. Otro aspecto a destacar es el aumento progresivo del área superficial BET de los sólidos hasta 4, 5 g de almidón.

Los resultados obtenidos por ICP determinaron que las zeolitas jerarquizadas poseen una óptima relación molar Si/Al próxima a 25 en todos los casos. A su vez, en las micrografías de SEM (no presentadas en este trabajo) se apreciaron con claridad los cristales hexagonales característicos de la morfología MFI de las ZSM-5, con agregación de cristales de menor tamaño. De esta manera, los resultados de DRX, isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno, SEM y la caracterización textural ponen de manifiesto la presencia simultánea de micro y mesoporos en la zeolita ZSM-5.

En cuanto a la síntesis con incorporación de surfactantes catiónicos, se evaluó el empleo de CTAB en el gel de síntesis. En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción de DRX de las zeolitas ZSM-11 jerarquizadas en comparación con la síntesis microporosa tradicional. En la Figura 3 A se evalúa el efecto del tiempo de cristalización para los materiales sintetizados con  $x=0,4, 0,76, 1$  y  $1,5$  g de CTAB, mientras que en la B se evalúa el efecto de la cantidad de CTAB incorporado en el gel de síntesis en un tiempo de cristalización de 4 días.

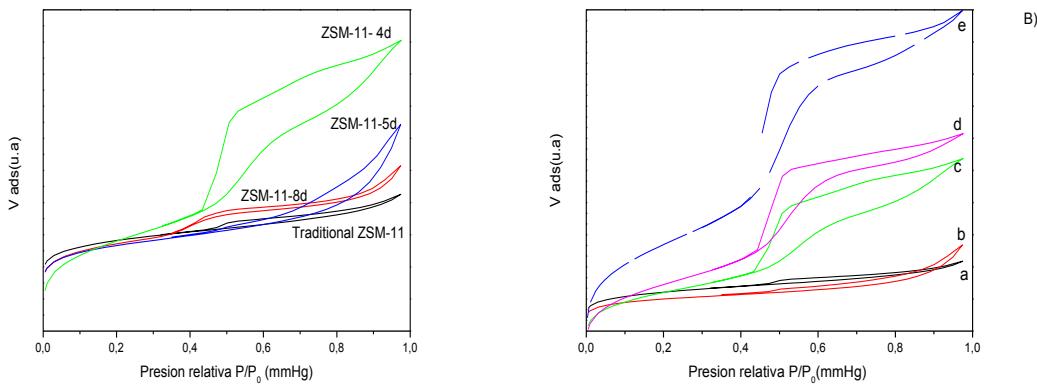


**Figura 3.** Patrones de difracción de las zeolitas jerarquizadas. A) Efecto del tiempo de cristalización. B) Efecto cantidad de CTAB en el gel de síntesis.

Como se aprecia en la Figura 3 A los materiales obtenidos poseen estructura cristalina, puesto que exhiben los picos de difracción característicos de la zeolita ZSM-11. Sin embargo, los patrones de la zeolitas ZSM-11- 4d y ZSM-11-2d mostraron la presencia de una fase amorfa (ensanchamiento de la base de los picos), en comparación con las otras muestras, indicando que la cristalinidad de estos materiales aumenta con el incremento del tiempo de cristalización.

Por su parte, en la Figura 3 B se evidencia que la cantidad de CTAB generó un impacto sobre la cristalinidad de los materiales obtenidos. Tal como se observa en los difractogramas, al aumentar el contenido de CTAB en el gel de síntesis se obtiene una progresiva disminución en las intensidades de los picos, particularmente cuando se los compara con los de la ZSM-11 tradicional.

En la Figura 4 A y B se presentan las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las zeolitas jerarquizadas y la ZSM-11 tradicional, al evaluar el tiempo de cristalización y el contenido de CTAB, respectivamente.



**Figura 4.** Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>. A) Efecto del período de cristalización. B) Efecto del contenido de CTAB: a) ZSM-11 Tradicional, b) ZSM-11-4d-0.4 c) ZSM-11-4d-0.76 d) ZSM-11-4d-1 y e) ZSM-11-4d-1.5.

Los resultados de este análisis determinaron que la zeolita ZSM-11 tradicional presentó isotermas tipo I, mientras que las muestras jerarquizadas exhibieron isotermas combinadas tipo I y IV con variación en los loops de histéresis, dependiendo del tiempo de cristalización y del contenido de CTAB. Estos loops de histéresis corresponden al fenómeno de condensación capilar característico de los materiales mesoporosos, lo que confirma la generación de mesoporos adicionales en las zeolitas microporosas. En la Tabla 2 se exponen las propiedades texturales de las zeolitas micro/mesoporosas acorde al contenido de CTAB.

**Tabla 2.** Propiedades texturales de las zeolitas jerarquizadas acorde al contenido de CTAB

Zeolitas	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>Micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
ZSM-11 T	282,89	85,20	197,68	0,129	0,066	0,195
ZSM-11-4d-0.4	264,35	72,05	192,30	0,147	0,096	0,243
ZSM-11-4d-0.76	320,11	212,88	107,23	0,073	0,310	0,383
ZSM-11-4d-1	370,13	300,82	69,30	0,047	0,376	0,423
ZSM-11-4d-1.5	539,25	457,15	82,10	0,044	0,579	0,623

El volumen total y el de mesoporos, así como el área superficial específica (BET) aumentaron cuando se incrementó la cantidad de CTAB de 0,4 a 1,5 g, para un mismo tiempo de cristalización (4 días). Este resultado sugiere que la formación de mesoporosidad en las zeolitas podría ajustarse modificando la cantidad de CTAB incorporado en el gel de síntesis.

Por su parte, en la Tabla 3 se muestran las propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas acorde al tiempo de cristalización.

**Tabla 3.** Propiedades de las zeolitas jerarquizadas obtenidas en distintos períodos de cristalización

Zeolitas	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>Micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
ZSM-11 T	282,89	85,20	197,68	0,129	0,066	0,195
ZSM-11-8d	299,65	111,67	187,98	0,114	0,133	0,247
ZSM-11-5d	280,7	100,37	180,33	0,117	0,175	0,292
ZSM-11-4d	320,11	212,88	107,23	0,073	0,31	0,383

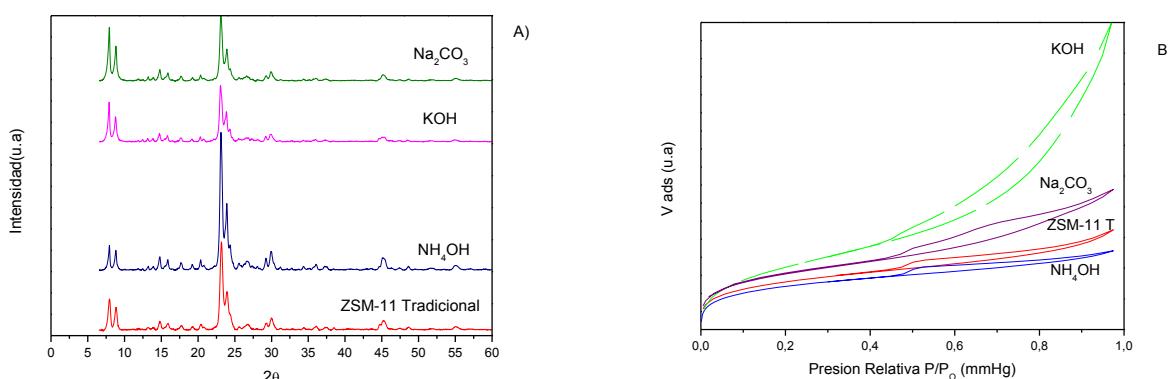
Como se aprecia en la tabla, el tiempo de cristalización tiene un efecto importante sobre las propiedades texturales, puesto que el volumen de mesoporos, así como el área específica BET se incrementan a medida que disminuye el tiempo de cristalización.

En cuanto a la composición elemental de los materiales preparados, por medio de la técnica analítica de ICP se determinó que la relación molar Si/Al de las zeolitas sintetizadas fue próxima a 17, en todos los casos.

Por su parte, en las imágenes de SEM (no presentadas en este trabajo) se aprecia que la morfología de los cristales se ve modificada con la incorporación del surfactante y con el tiempo de cristalización. Cuando se incorpora CTAB en el gel de

síntesis, se observan los cristales hexagonales propios de las ZSM-11 tradicional y la aparición de barras hexagonales, indicando la coexistencia de una fase adicional. Sin embargo, en las imágenes de las zeolitas ZSM-11-4d-1 y ZSM-11-4d-1.5 se aprecia la aparición de un componente amorfóso característico de los materiales mesoporosos. La presencia de esta fase amorfósa se ve incrementada con el aumento del contenido de surfactante catiónico en la síntesis.

Finalmente se presentan los resultados de DRX e Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para los materiales obtenidos a partir de la desilicación de las zeolitas ZSM-11 en función de la sal empleada para este fin (Figura 5 A y B).



**Figura 5.** A) Patrones de difracción de las muestras jerarquizadas. B) Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>.

Como se observa en la Figura 5 A, las muestras ZSM-11 jerarquizadas poseen la estructura cristalina propia de este tipo de materiales. Lo interesante en este punto es que a partir de los resultados presentados en la Figura 5 B se corrobora la presencia de isotermas combinadas del tipo I y IV con variación en el loop de histéresis, en función de la base empleada, a excepción del material tratado con la solución alcalina 0,3 M de NH<sub>4</sub>OH, el cual exhibe una isoterma tipo I característica de los materiales con estructura microporosa.

De este modo, los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones realizadas a los materiales confirmaron la creación de porosidad adicional en las zeolitas ZSM-11 microporosas.

Los materiales jerarquizados preparados por síntesis directa y tratamientos post síntesis serán modificados mediante la incorporación de distintas especies activas para evaluar su performance catalítica en la reacción de oxidación de glicerol para obtener ácido láctico y dihidroxiacetona.

## Referencias

- [1] Liu, H., Zhang, S., Xie, S., Zhang, W., Xin, W., Liu, S., Xu, L. (2018). Synthesis, characterization, and catalytic performance of hierarchical ZSM-11 zeolite synthesized via dual-template route. Chinese Journal of Catalysis 39, 167–180. doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62984-X.
- [2] Chen, H. L., Ding, J., & Wang, Y. M. (2014). One-step synthesis of mesoporous ZSM-11 composites through a dual-template method. New Journal of Chemistry, 38(1), 308-316. doi.org/10.1039/C3NJ00785E.
- [3] Xue, T., Liu, H., Zhang, Y., Wu, H., Wu, P., He, M. (2017). Synthesis of ZSM-5 with hierarchical porosity: In-situ conversion of the mesoporous silica-alumina species to hierarchical zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, 242, 190-199. doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.021.
- [4] Y.Ma, J. Hu, L. Jia, Z. Li, Q. Kan, S.Wu. (2013). Synthesis, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous ZSM-5 zeolite. Materials Research Bulletin 48, 1881-1884. doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.014.
- [5] H. Tao, C. Li, J. Ren, Y. Wang, G. Lu (2011). Synthesis of mesoporous zeolite single crystals with cheap porogens. Journal of Solid State Chemistry 184, 1820- 1827. doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.023
- [6] Liu, H., Liu,S., Xie, S., Song, C., Xin, W., Xu, L. (2015). Effect of Desilication on the Performance of Hierarchical ZSM-11 Catalysts for Alkylation of Benzene with Dimethyl Ether. Catalysis Letters, 145(11), 1972-1983. doi.org/10.1007/s10562-015-1589-1.
- [7] Groen, J. C., Moulijn, J. A., & Pérez-Ramírez, J. (2007). Alkaline posttreatment of MFI zeolites. From accelerated screening to scale-up. Industrial & engineering chemistry research, 46(12), 4193-4201. doi.org/10.1021/ie061146v.

# Influencia de finos de perlitas para la fabricación de ladrillos y bloques. Uso en viviendas sociales.

## Influence of Raw-Perlite for the manufacture of Solid Bricks and blocks. Use in social housing

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Lucas Ramiro Burgos**

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba  
Universidad Nacional de Salta – Facultad de Ingeniería  
lucasburgos@conicet.gov.ar

Director/es:

**Ángel Oshiro – María Inés Sastre**

### Resumen

En la localidad de San Antonio de los Cobres (SAC) al oeste de la provincia de Salta, los habitantes recurren a la utilización de adobes para la construcción de sus viviendas. Estos mampuestos son elaborados por ellos mismos utilizando antiguas técnicas de construcción en donde el principal material es la arcilla. En la actualidad, dicho material en la zona resulta escaso frente a la creciente demanda. Por otro lado, en las proximidades al pueblo existen plantas mineras que extraen perlita generando desechos de partículas menores a los 150 micrones. Con un alto contenido de estos residuos se elaboraron ladrillos macizos crudos con la compactación de una máquina Cinva Ram. El objetivo de este trabajo es analizar la posibilidad de reemplazar los adobes por estos nuevos ladrillos a través de ensayos siguiendo las normas IRAM, de resistencia a la flexión y compresión, absorción, succión capilar y conductividad térmica, para comparar los tradicionales adobes en contra posición de los ladrillos de residuo de perlita cruda. Se concluye que los valores obtenidos tienen mejores características frente a los adobes, por ejemplo, una resistencia a la compresión de 3 MPa frente a los 1MPa que tienen los adobes.

Palabras claves: Perlita Cruda, Ladrillos, Bloques, Residuos, Sustentabilidad.

### Abstract

In the city of San Antonio de los Cobres (SAC) located to the west of the province of Salta, the residents resort to the use of Adobe bricks to build their houses. Such masonry is made by the residents themselves using old building techniques whose principal material is clay. At present, this material turns out to be scarce in the region due to the growing demand. On the other hand, in the vicinity of the town, there are mining plants which extract perlite generating wastes of particles smaller than 150 microns. With a high-content of residues, raw solid bricks are elaborated with a CINVA-Ram compacting unit. The aim of the present research work is to analyze the possibility of replacing Adobe bricks with these new bricks. Such analyses will follow tests which comply with IRAM (official national standards body for the Republic of Argentina) standards, such as compression and flexion resistance, absorption, capillary suction and thermal conductivity tests, in order to compare traditional Adobes bricks with raw-perlite bricks fabricated from perlite residues. It is concluded that the obtained results are more favorable for raw-perlite bricks as, for example, they show a compression resistance equal to 3 MPa compared to that of Adobe bricks of 1 MPa.

Keywords: Raw-perlite, Solid bricks, Blocks, Residues, Sustainability.

## Introducción

El problema del tratamiento de residuos constituye un tema delicado, tanto que desde hace tiempo el mundo industrial se ha venido sensibilizando en este tipo de temática. Argentina, país en vía de desarrollo no puede ser ajeno a este tipo de problemas. Es por ello que el trabajo trata sobre la utilización de los residuos de perlita natural sin procesar, aprovechando que dicho material no es comercializado y es guardado en canteras.

Desde la planta extractora de perlitas se extraen el material comercial y perlita no comercial, compuesto por el pasante del tamiz 100 y polvillo pasante del tamiz 200. El residuo total de perlita resulta ser aproximadamente el 20 por ciento de producción de perlita. Se extraen diariamente 96 toneladas de perlitas produciendo un residuo de 19 toneladas por día. Dicha cantidades favorecen notablemente la fabricación de ladrillos de perlita ya que cada uno de ellos necesita alrededor de 3,5 kilos de residuo sobre 5 kilos totales de su peso, componiéndose el restante de agua, cemento y cal hidratada.

El trabajo se basa en verificaciones a través de ensayos normalizados de la mezcla de "perlita, cemento y cal". Dicho estudio de investigación permitirá establecer si el material es apto para ser utilizado en la construcción de viviendas, y poder disminuir el uso de arcilla en la zona la cual se ve reducida con el paso del tiempo.

Se realizaron estudios teórico-experimentales en el Laboratorio de Ingeniería Civil de la Universidad Nacional de Salta, donde se ubicó el equipo CINVA-Ram y se fabricaron ladrillos, los cuales fueron ensayados en el mismo laboratorio y en el laboratorio de CINTEMAC de la Universidad Tecnológica Nacional Regional Córdoba.

Además se realizaron ladrillos en la localidad de San Antonio de los Cobres en conjunto con los miembros de la comunidad a quien está dirigido este proyecto mediante la capacitación correspondiente, en donde también prestó colaboración la Secretaría de Minería de la Provincia de Salta.

Un aspecto importante con respecto al ahorro de energía en la fabricación de este nuevo mampuesto, es que este tipo de ladrillo no solo se realiza sin exponer al elemento a una elevada temperatura evitando la emisión de CO<sub>2</sub>, sino que además no necesita de energía eléctrica ya que es producido por los propios usuarios de manera manual a través del mezclado a mano y la utilización de la compactadora manual tipo CINVA-Ram.

Para sintetizar, se llega al objetivo de obtener un ladrillo para mampostería, a través de la caracterización de las materias primas e implementar un diseño experimental adecuado. Luego se evaluaron los diferentes resultados con el fin de compararlas y determinar cuáles cumplen con las normas vigentes. Nos centramos en la comparación con ladrillos de adobe ya que los mismos son característicos de la zona de San Antonio de los Cobres.

## Descripción del problema

La extracción minera de perlita en San Antonio de los Cobres genera una cantidad considerable de desechos, que al ser de tamaños menores a los 150 micrones, son volátiles produciendo un riesgo de aspiración involuntaria. Además, la arcilla, materia prima que se utiliza comúnmente para la construcción de paredes, está escaseando.

El objetivo general es desarrollar ladrillos de perlitas, utilizando alto volumen de adiciones residuales provenientes de las perlitas naturales, que contribuyan a la sustentabilidad del medio ambiente y que puedan ser transferidos para su aplicación a las comunidades.

## Estado de la técnica

La perlita es un vidrio volcánico amorfo que tiene un contenido de agua relativamente alto. Es un mineral que aparece en la naturaleza y tiene la propiedad poco común de expandirse cuando se calienta a 900 °C. Desde el punto de vista químico se destacan los elevados contenidos de sílice (72%) y alúmina (13%), álcalis (sodio y potasio), con bajos tenores de hierro, calcio y magnesio.

Por otro lado, la fabricación de mampuestos con distintos tipos de desechos ha crecido en los últimos años y es un tema que se continúa estudiando.

Además, se estudió el grado de puzolanidad de la perlita en el LEMIT, determinando su coeficiente según método de Frattini IRAM 1651 [1] cuyo resultado fueron de 1,19 y 1,15 para los 8 y 15 días respectivamente. Concluyendo que no es un material puzolánico activo desde el punto de vista químico.

También se determinó en laboratorio el peso específico que fue de 2,23 gr/cm<sup>3</sup> y que su peso específico aparente fue de 1,10 gr/cm<sup>3</sup>.

## Metodología

En todos los casos la dosificación del ladrillo de perlita (en peso de los materiales en seco) fue de 20% cemento, 10% cal hidratada, 70% perlita cruda y relación agua/mezcla de 0.24, considerando la mezcla como la suma no solo de cemento y cal, sino además de perlita cruda.



Figura 1.Ladrillos de Perlita producido en laboratorio con una prensa manual CINVA RAM.



Figura 2.Ladrillos de Perlita producido en San Antonio de los Cobres con una prensa manual CINVA RAM.

## Resultados

### Resistencia la compresión y a la flexión

La norma IRAM 12586 [2], establece el método de ensayo para la determinación de la resistencia a la compresión de ladrillos y bloques cerámicos para la construcción de muros.

Se ensayaron 13 ladrillos elaborados en el laboratorio a los 28 días de maduración. Aplicando las fórmulas de la Norma IRAM, el valor característico de resistencia a la compresión fue de 3,00 MPa. La resistencia de los adobes elaborados en San Antonio de los Cobres que fueron trasladados al laboratorio de la facultad de Ingeniería, no superaba los valores de 1 MPa. Por lo tanto, se recurrió a un trabajo realizado sobre este ensayo de adobes elaborados en la misma localidad (Sastre; Suarez; González, 2013) donde la resistencia promedio fue de 1,33 MPa.

La norma IRAM 12587 [3] da las pautas necesarias para realizar el ensayo a flexión.

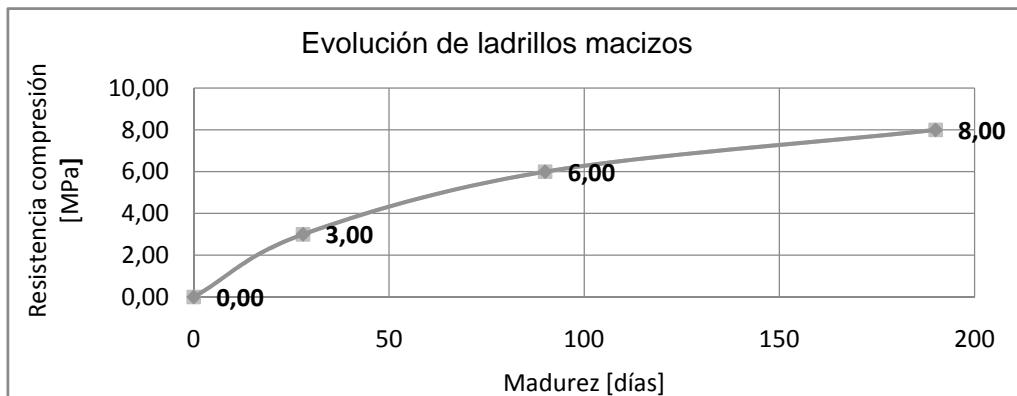
Se ensayaron 13 ladrillos con 28 días de maduración. Aplicando las fórmulas de la Norma IRAM, el valor de resistencia a la flexión fue de 0,78MPa. Los adobes ensayados presentaron valores prácticamente nulos a la resistencia a la flexión.

Por otro lado, luego de la elaboración de los ladrillos en SAC y que los mismos se curen a la intemperie en el mismo lugar, a los 28 días fueron llevados para ensayarlos en el laboratorio tanto a compresión como a flexión. Favorablemente, los resultados no distan de los valores de los ladrillos fabricados en laboratorio.

Algo de destacar es que algunos mampuestos fueron guardados y ensayados a los 90 y 200 días de maduración, y a pesar que el análisis químico determine que la perlita no tiene un comportamiento puzolánico activo, las resistencias mecánicas aumentaron al paso del tiempo. De esta manera se observó que con respecto a la resistencia a la compresión alcanzó valores de 6 MPa a los 90 días y de 8 MPa a los 200 días.

Tabla 1. Resistencia a la compresión y a la flexión a los 28 días

Ladrillo	Dimensiones [cm]	Peso [kg]	Resistencia compresión [MPa]	Resistencia Característica a la compresión [MPa]	Resistencia a la flexión [MPa]	Resistencia Característica a la flexión [MPa]
1	20x29x6,3	5,967	3,70	3,00	0,79	0,78
2	20x29x6,4	5,991	4,07		0,87	
3	20x29x6,1	5,783	3,49		0,76	
4	20x29x6,6	6,178	4,65		1,01	
5	20x29x6,0	5,508	3,22		0,68	
6	20x29x6,3	5,836	3,76		0,84	
7	20x29x6,3	5,896	3,90		0,80	
8	20x29x6,5	6,120	4,58		0,96	
9	20x29x6,5	5,608	4,58		1,05	
10	20x29x6,1	5,462	3,43		0,72	
11	20x29x6,3	5,623	3,66		0,45	
12	20x29x6,2	5,492	3,73		0,76	
13	20x29x5,7	4,892	3,43		0,44	



## Absorción

En el ensayo de absorción se miden la absorción de la unidad sumergida en agua fría durante veinticuatro horas. Para efectuar el ensayo las unidades se secan, se pesan y se someten al tratamiento antes dicho, y luego de ello se vuelven a pesar. Se llama absorción a la diferencia de peso entre la unidad mojada y la unidad seca expresada en porcentaje del peso de la unidad seca. La norma a consultar es la norma IRAM 12588 [4].

Se ensayaron 10 ladrillos con 28 días de maduración. Aplicando las fórmulas de la Norma IRAM, el valor de absorción característico fue de 20,136%. El adobe convencional sufrió desintegración del mampuesto durante el ensayo de absorción y solo ratificó la alta vulnerabilidad del adobe a la acción del agua.

Tabla 2. Absorción

Ladrillo	Masa seca [kg]	Masa Saturada [kg]	Absorción [%]	Absorción Característica [%]
1	4,668	5,841	25,129	20,136
2	4,833	6,050	25,180	
3	4,857	6,031	24,171	
4	4,784	5,974	24,875	
5	4,692	5,879	25,293	
6	4,814	5,993	24,491	
7	4,601	5,784	25,712	
8	4,915	6,104	24,191	
9	4,860	6,047	24,424	
10	4,769	5,957	24,911	

## Succión Capilar

La succión es la medida de la avidez de agua de la unidad de albañilería en la cara de asiento y es la característica fundamental para definir la relación mortero-unidad en la interface de contacto, y por lo tanto, la resistencia a tracción de la albañilería. Está demostrado que con unidades que tiene una succión excesiva al momento del asentado no se logra usando métodos ordinarios de construcción, uniones adecuadas con el mortero. Cuando la succión es muy alta, el mortero, debido a la rápida perdida del agua que es absorbida por la unidad, se deforma y endurece, lo que impide un contacto completo e intimo con la cara de la siguiente unidad. El resultado es una adhesión pobre e incompleta, dejando uniones de baja resistencia y permeables al agua. Se considera que para succiones mayores de 40 gramos por minuto en un área de 200 cm<sup>2</sup>, es requisito indispensable del proceso constructivo que las unidades se humedezcan, siguiendo técnicas adecuadas, para modificar la succión de asentado. La norma a consultar es la norma IRAM 12586 [2], la cual habla sobre la capacidad de succión de ladrillos.

Se ensayaron 10 ladrillos con 28 días de maduración. Aplicando las fórmulas de la Norma IRAM, el valor de succión capilar característico fue de 0,814 gr/cm<sup>2</sup>. El adobe convencional sufrió desprendimiento de partículas durante el ensayo de succión. Esto imposibilitó la cuantificación de resultados y muestra la alta vulnerabilidad del adobe a la acción del agua.

Tabla 3. Succión Capilar

Ladrillo	Ms [kg]	Ma [kg]	Área [cm <sup>2</sup> ]	Succión Capilar [gr/cm <sup>2</sup> ]	Succión Capilar Característica [gr/cm <sup>2</sup> ]
1	4,668	5,258	580	1,017	0,814
2	4,833	5,225	580	0,847	
3	4,857	5,367	580	0,879	
4	4,784	5,414	578	1,090	
5	4,692	5,248	580	0,959	
6	4,814	5,381	582	0,974	
7	4,601	5,115	579	0,888	
8	4,915	5,492	584	0,988	
9	4,860	5,438	582	0,993	
10	4,769	5,280	578	0,884	

## Conductividad Térmica

Los ensayos de conductividad térmica que presentaban los ladrillos con la dosificación elegida se realizaron en el Centro de Investigación y Tecnología de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Universidad Tecnológica Nacional Regional Córdoba (UTN), donde se facilitó un equipo para dicho ensayo. Para el mismo se prepararon unas placas cuadradas de 30x30 cm con un espesor aproximado de 4,5 cm. Por lo tanto en el laboratorio de la UNSa se elaboró un molde de madera para poder obtener las muestras con las medidas necesarias. Se llenaron en dos capas y se realizaron 25 golpes por cada capa siguiendo las recomendaciones de la UTN. Se trató de que la compactación sea similar a la de los ladrillos y para verificar esto, se compararon las densidades de ambas.

La Conductividad térmica para los ladrillos en estudio fue de 0.764 [W/°C.m].

Algunos de los valores de conductividad térmica de los adobes, analizados por diversos autores en función de la densidad (Cutiño; Esteves; Maldonado; Rotondaro, 2015).

Tabla 4. Conductividad Térmica de adobes

Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	Conductividad Térmica [W/°C.m]
750	0,20
1200	0,46
1650	0,82

## Pila de ladrillos

El método para determinar la resistencia básica a la compresión de la mampostería está estandarizado y consiste en un prisma de unidades asentadas una sobre otra. La esbeltez y la altura mínima de los prismas dependen si la mampostería es de ladrillos o bloques. En este caso la relación alto ancho del prisma estará entre 2 y 5 y el alto no será menor de 35 cm. Los prismas no se curan, solo se protegen con una tela húmeda durante veinticuatro horas y luego se colocan bajo techo hasta que son ensayados, estos ensayos se realizan a los 28 días, pero pueden hacerse

antes. El ensayo se realiza en una maquina universal de compresión, aplicando un ritmo de carga controlado hasta que el espécimen no admite mas carga. El resultado del ensayo se obtiene de dividir esta carga última entre el área del testigo. Esta área será la bruta para prismas de unidades sólidas de unidades huecas rellenas con concreto liquido o de unidades tubulares. El área será la neta para unidades huecas o perforadas. La prueba consistirá en por lo menos dos ensayos, preferentemente tres.

Se ensayaron 4 pilas de ladrillos con 28 días de maduración. Aplicando las fórmulas de la Norma IRAM 12737 [5], el valor de resistencia a la compresión fue de 2,775 MPa.

Tabla 5. Resistencia a compresión de pilas de ladrillos

Pila de ladrillo	Carga [kg]	Área [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma_m$ [MPa]	$\sigma_{mh}$ [MPa]
I	13910	580	2,398	2,775
II	15890	580	2,740	
III	17090	580	2,947	
IV	17480	580	3,014	



Figura 3.Pila de ladrillos producido con una prensa manual CINVA RAM.

## Discusión y / o Conclusiones

Se concluye que los ladrillos de perlita presentan características aceptables, y con esto se refiere a que presenta no solo un bajo coeficiente térmico, sino también su aceptable resistencia, durabilidad con respecto al mampuesto de comparación, que es el adobe. Podemos mencionar así también la textura dando como opción tener una terminación a la vista (sin necesidad de revoque) beneficiando los costos de la construcción. El trabajo queda abierto para continuar mejorando la absorción ya que posee un valor elevado.

## Referencias

- [1] IRAM 12586 Cementos. Método de ensayo de la puzolanicidad para los cementos puzolánicos 2003.
- [2] IRAM 12586 Ladrillos y bloques cerámicos para la construcción de muros. Método de ensayo de resistencia a la compresión. Segunda edición 2004.
- [3] IRAM 12587 Ladrillos y bloques cerámicos para muros. Métodos de determinación de las características físicas. Ensayo a la flexión. 2013.
- [4] IRAM 12588 Ladrillos y bloques cerámicos para la construcción de muros. Método de ensayo para la determinación de la capacidad de absorción de agua por inmersión en agua fría y en agua hirviendo. 2006.
- [5] IRAM 12737. Mampostería de ladrillos y bloques cerámicos. Método para determinar la resistencia a la compresión de muros mediante el ensayo de pilas de mampostería. 2005.
- Aramayo, A., Burgos, L., Fernández, M. (2014) Estudio de finos de perlita en la fabricación de ladrillos para su uso en viviendas sociales. Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Argentina.
- Cutiño, G; Esteves, A; Maldonado, G; Rotondaro, R. (2015) Análisis de transmitancia térmica y resistencia al impacto de los muros de quincha. Informes de construcción. ISSN-L: 0020-0883
- Gallegos, H. (1993). Albañilería estructural. Diseño y cálculo de muros – Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Sastre, M; Suárez, O; González, M. (2013) Análisis de distintas dosificaciones para la elaboración de ladrillos con finos de perlitas. Congreso Internacional de Patología. ISBN 978-958-58090-0-0

# Desarrollo tecnológico de paneles multicapa a partir de residuos lignocelulósicos bioligados con micelio de hongos.

Technological development of multilayer panels from lignocellulostic waste bioliged with fungi mycelium.

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Natalia Fernández**

(CEVE-AVE-CONICET)

nfernandez@ceve.org.ar

Director/es:

**Dra. Rosana Gaggino, Dr. Jerónimo Kreiker, Dra. María Josefina Positieri**

## Resumen

Esta tesis forma parte de la línea investigativa que propone el desarrollo de componentes constructivos utilizando residuos, a partir de los desechos lignocelulósicos y el micelio de hongos para generar alternativas sustentables a productos utilizados actualmente en viviendas tales como paneles aislantes elaborados con poliestireno expandido o lana de vidrio, que hoy son fabricados y aglutinados con resinas sintéticas en base a derivados del petróleo. El micelio es el aparato vegetativo de los hongos cuya función es absorber de su entorno los nutrientes de los compuestos orgánicos que necesita para alimentarse y está constituido por filamentos pluricelulares denominados hifas.

Palabras claves: Componentes constructivos, Residuos lignocelulósicos, Micelio.

## Abstract

This thesis is part of the research line that proposes the development of construction components whit waste, from lignocellulosic waste and fungal mycelium to generate sustainable alternatives to products currently used in housing such as insulating panels made with expanded polystyrene or glass wool, which today are manufactured and bonded with synthetic resins based on petroleum derivatives. The mycelium is the vegetative part of fungi whose function is absorbing from their environment the nutrients of the organic compounds they need for food and consists of multicellular filaments called hyphae.

Keywords: Constructioncomponents, Lignocellulosicwastes, mycelium.

## Introducción

En la naturaleza existe una interacción continua entre factores biológicos y no biológicos que produce una circulación ininterrumpida de materia (carbono, agua, azufre, nitrógeno, fósforo, etc.) entre el medio inerte o inorgánico (biotopos) y las comunidades vivientes (biocenosis). En cada comunidad existen conjuntos de seres vivientes con necesidades complementarias, de forma que unos son productores, otros consumidores y unos terceros descomponedores de los restos que se generan. Debido a esta constante circulación cíclica de la materia en cada ecosistema (biotopo+biocenosis) los restos que se generan son reutilizados constantemente, por lo que en la naturaleza no existen residuos de ningún tipo. Esta realidad natural de producción sin residuos debe hacernos

reflexionar sobre la baja eficiencia de nuestros sistemas productivos y servir como punto de referencia para una nueva concepción del reciclaje e incluso de una nueva producción sin residuos, como única alternativa para evitar la degradación y desaparición irreversible de nuestros recursos, y, en definitiva, de nuestra propia sociedad industrial [1].

Desde un principio la Biotecnología fue considerada como creadora de nuevas industrias con bajas demandas energéticas. Ello se debe a que el crecimiento de microorganismos representa una fuente de energía renovable que disminuye la dependencia con respecto a los escasos y costosos depósitos fósiles existentes, o bien de los productos químicos de ellos derivados [2].

Los hongos tienen la capacidad de secretar una serie de enzimas que degradan los desechos de las plantas y utilizan algunos de sus productos para su desarrollo. El género Pleurotus, el más versátil, presenta una amplia gama de especies comestibles, que se adaptan a diferentes condiciones ambientales. Esto permite el desarrollo del cultivo a menores costos, en diferentes regiones geográficas del mundo, ya que se pueden utilizar cepas que resulten adecuadas para las diversas temperaturas reinantes en las regiones, siempre que éstas sean más o menos constantes. Las especies de Pleurotus (conocidos como hongos en forma de ostra o gírgolas) tienen la característica de ser xilófagos, por lo cual se cultivan en diversos sustratos (aserrín de maderas no resinosas o paja de distintas malezas provenientes de cultivos) obtenidos de sobrantes de la industria agrícola y maderera; facilitándose una gran adaptabilidad a una economía regional y permitiendo mayor facilidad en el proceso de preparación del sustrato para la inoculación del hongo [3].

El micelio crece en materiales celulósicos que en general son residuos. "Estos hongos se alimentan degradando los complejos estructurales de los residuos vegetales (lignina, hemicelulosa y celulosa) mediante un sistema enzimático específico y transformándolos en moléculas simples, fáciles de absorber" [4]. Es por lo tanto, un recurso natural renovable. En cambio, las resinas poliméricas son de alto costo y son derivadas del petróleo, por lo cual consumen un recurso no renovable.

## Objetivos

General:

Desarrollar tecnológicamente un material sustentable a partir de residuos ligno-celulósicos y micelio, para brindar soluciones constructivas de bajo costo que promuevan la descontaminación del ambiente.

Específicos:

- Determinar los residuos lignocelulósicos como compuesto predominante y la cepa de hongo mas adecuados para el crecimiento del micelio disponibles en el medio local para la producción de componentes constructivos.
- Evaluar las propiedades Físicas, Mecánicas, de Durabilidad, Térmicas, Fuego, etc.
- Identificar aplicaciones constructivas de los compuestos en base a micelio y residuos lignocelulósicos.
- Verificar que el material resultante esté despojado de emisiones contaminantes en su fabricación, tóxicos en su vida útil o que requieran complicados procesos de transformación para su reciclaje.

## Antecedentes

Como antecedentes internacionales se puede mencionar a Biohm, empresa británica fundada por EhabSyed que hace investigaciones sobre el micelio como material aislante "vegano" como parte de su sistema Triagomy, el cual presenta un tipo de construcción sustentable que crea estructuras duraderas y robustas a través del concepto de economía circular [5].

Otro antecedente son los ladrillos patentados por Philip Ross, micólogo de la Universidad de Stanford que estudia las diversas posibilidades para el uso de los hongos. En sus estudios encontró que cuando el micelio de los hongos se seca es resistente al fuego, al agua y aíslan de la humedad, pudiendo utilizarse para formar un material de construcción fuerte, ligero y ecológico. A partir de sus estudios, Ross patentó ladrillos de hongos a partir de Ganoderma Lucidum y paja de trigo, que se pueden ensamblar para cualquier tipo de estructura [6].

Los Paneles estructurales aislantes (PEA) a partir de hongos y desechos agrícolas en la construcción de EcovativeDesign, compañía estadounidense fundada por Eben Bayer y Gavin McIntyre que comercializa un producto denominado Mushroom®Insulation, el cual actúa como un aislante acústico y térmico en paredes de edificios. El producto consiste en hifas empaquetadas de un hongo que previamente se ha cultivado [7].

Esta compañía en conjunto con el estudio de arquitectura The Living, se interesaron en la patente desarrollada por el micólogo Ross y desarrollaron una torre temporal de ladrillos de hongos, llamada "Hy-fi" para el Museo de Arte Moderno de Nueva York en 2014. Los ladrillos utilizados en esta torre, y patentados por Ecovative, fueron una variación de la técnica utilizada por Ross, producto de un estudio y desarrollo sobre sus propiedades constructivas [8].

"Hy-fi" era una torre circular de 13 metros de alto construida con 10.000 ladrillos orgánicos de micelio proporcionados por Ecovative. La parte superior de la torre estaba formada por ladrillos reflectantes que hacían rebotar la luz hacia abajo y los ladrillos de micelio actuaban como un aislante térmico. Dado el carácter biodegradable de los materiales utilizados, tras acabar la exhibición fue desmontada y los ladrillos fueron procesados y usados para abonar jardines públicos. Un año antes, Ecovative ya había construido la MushroomTiny House, primera casa ecológica con las paredes aisladas mediante el uso de la tecnología sustentable MycoFoam, que sustituye las tradicionales espumas fabricadas a partir del petróleo. En el transcurso de unos días, el aislamiento con hongos creció in situ entre dos maderas. Durante el mes siguiente el hongo se secó, y dejó como resultado una pared hermética extremadamente fuerte. Al ser una materia orgánica, el micelio terminaría muriendo a lo largo del primer mes, formando entonces un sello hermético frente a temperatura, humedad y fuego.

En el campo del desarrollo de materiales sustentables, EcovativeDesign, ofrece en el mercado paneles aislantes y de terminación compuestos por micelio que se pueden lijar, cortar, fresar y pintar. Particularmente desarrollaron tres tipos de paneles, que los denominan MycoComposite 029/570/584, que se diferencian entre sí por sus componentes y por ende en sus propiedades materiales resultantes. Este producto, de 97cm x 97cm x 5cm, es el producto en base a micelio de mayores dimensiones en el mercado global.

En Argentina, ya existen materiales cultivados a partir de bacterias y micelio de hongos con aplicaciones en el campo del diseño industrial desarrollados por Silvio Tinello, cuyo postulado es "la biología es la nueva tecnología" [9], y también podemos mencionar la iniciativa de la diseñadora experimental Heidi Jalkh y los biólogos Leonardo Majul y la Dra. Julieta Mallerman en TaMaCo de la cheLA-Fundación. El Taller de Materiales y Construcción realiza workshops de Bio-Fabricación, buscando explorar y promover la creación y uso de materiales formados a partir del crecimiento de organismos vivos, particularmente, el micelio del hongo Ganoderma Lucidum. Este organismo tiene la capacidad natural de fusionar y transformar diferentes tipologías de sustratos orgánicos que permite la exploración de las posibilidades formales del material y la realización de diversas piezas por medio de herramientas de fabricación digital. El objetivo que se plantea el curso es la exploración de las posibilidades materiales del hongo, con el propósito de entender sobre la forma y la materia en la bio- fabricación [10].

Por último, algunos estudios realizados en la escuela de Ingeniería de Sydney, Australia, han encontrado que los compuestos de micelio son una alternativa económica, sostenible y térmicamente más segura que los materiales de construcción sintéticos derivados del petróleo y el gas natural. En particular, los compuestos de micelio tuvieron tasas de liberación de calor promedio y pico mucho más bajas y un tiempo estimado de evaporación más prolongado que los materiales de construcción sintéticos considerados. También liberaron significativamente menos humo y CO<sub>2</sub>. Las cáscaras de arroz produjeron cenizas de carbón y sílice significativas que mejoraron el rendimiento frente al fuego, pero los compuestos que contienen finos de vidrio exhibieron el mejor rendimiento frente al fuego debido a

sus concentraciones de sílice significativamente más altas y bajo contenido de material combustible. En general, los compuestos de micelio fueron muy económicos y exhibieron parámetros de seguridad contra incendios mucho mejores que los materiales de construcción tradicionales probados. Su uso generalizado en la construcción civil permitiría una mejor seguridad contra incendios en los edificios [11].

## Metodología

En esta etapa inicial del proyecto se ha seguido la metodología desarrollada por Philip Ross con la cual obtuvo los ladrillos patentados citados anteriormente. Para el proceso de fabricación del material propuesto se seleccionaron dos materiales: un sustrato residual con alto contenido de celulosa y semilla de avena inoculada con las esporas de dos especies fúngicas disponibles en el medio local, que actuarán como ligante. La relación entre semillas y sustrato que se utilizó, para garantizar un óptimo desarrollo del micelio, fue de aproximadamente 1:10.



Fig. 1: Fruto del hongo Pleurotus Ostreatus o gírgola. Fuente: <http://www.mykoweb.com>

El método utilizado para el cultivo de este material fue el siguiente: en primer lugar, se aisló la cepa y se generó el inóculo. Estas primeras tareas se realizaron en institutos de biología con equipamiento especializado. Para iniciar esta investigación, se utilizaron las especies Pleurotus Ostreatus (Fig.1), y Ganoderma Lucidum (Fig.2) adquiridas en el IMBIV, considerando la posibilidad de ampliar el espectro de especies fúngicas en la medida en que se consigan esporas a través de instituciones que se desarrolleen en el área de micología.



Fig. 2: Fruto del hongo Ganoderma Lucidum o Reishi. Fuente: <https://mushroomobserver.org>

Luego, se seleccionó el sustrato y se redujo la carga microbiana. Para esta primera etapa experimental se eligió el método de pasteurización por inmersión en agua a 80° y 100° C durante 2 horas realizando distintas muestras para su posterior comparación. Una vez realizado este proceso se centrifugó el sustrato pasteurizado en una secadora de ropa con tambor de acero inoxidable previamente desinfectado con alcohol 70%. Se inoculó la semilla miceliada en el sustrato a una T° ambiental no superior a los 30° sobre una superficie lisa y desinfectada. Se colocó en moldes de madera igualmente desinfectados evitando que la mezcla quede en contacto con la madera mediante papel film, ya que el micelio podría adherirse a la superficie (Fig.3).



Fig 3: Molde con crecimiento micelial sobre sustrato de restos de poda de vid al día 5 de incubación. Fuente: Elaboración propia.

Se incubaron los moldes de las probetas en oscuridad durante 21 días en condiciones ambientales de 24° C y H° Rel. del 70%. (Fig. 5 y 6). En algunos casos se dejó fructificar (Fig. 7 y 8). Finalmente, las muestras se desmoldaron y secaron en horno de esterilización a 70° durante 24 h para detener el crecimiento del micelio.



Fig 5.y 6: Cámara de incubación de probetas diseñada para mantener control de temperatura y humedad. Fuente: Elaboración propia.



Fig 7 y 8: Micelio al día 21 de incubación y posterior fructificación de gírgola al día 25 cultivada en frasco de vidrio con sustrato de viruta de álamo.

Fuente: Elaboración propia.

Para evaluar los mejores resultados, se propusieron combinaciones de diferentes sustratos utilizados como materia prima a partir de residuos lignocelulósicos triturados tales como:

TIPOS DE SUSTRATO	PROCEDENCIA
Hojas secas	Múltiples- Identificando especies
Viruta de álamo	Industrial Maderera
Virutas mixtas	Industrial Maderera- Carpinterías
Bagazo de cerveza	Industrial Alimenticia
Hollejo de Soja	Agrícola
Cartón	Industrial Papelera
Papel	Industrial Papelera
Desmote de algodón	Agrícola
Restos de yerba mate	Industrial alimenticia
Borra de café	Comercial- Cafeterías
Chips de poda urbana mixtas	Múltiples- Identificando especies
Chips de poda de frutales	Agrícola
Lana de oveja	Ganadero

## Resultados preliminares

Se utilizaron para los experimentos dos cepas: Pleurotus Ostreatus (Gírgola) y Gano derma Lucidum (Reishi), obteniéndose una colonización del sustrato más homogéneo en la primera.

Se realizaron pruebas inoculando el hongo en sustratos de hojas secas de roble, viruta de álamo, virutas mixtas de palo amarillo, guatambú y cedro, cartón corrugado de doble onda, cartón de huevos, polypapel, borra de café, restos de yerba mate, bagazo de cebada, chips de poda de vid, lana de oveja, desmote de algodón, hollejo de soja, hojas de palma producto de poda urbana.

Los métodos de esterilización utilizados hasta el momento fueron pasteurización por inmersión en agua a 80° y 100° durante 2 h, y el de tratamiento químico con solución alcalina del 0,7% del volumen total de sustrato. En el primer caso se observó contaminación en varias probetas, aunque en menor medida las de polypapel y cartón. Con el segundo método de esterilización, no se detectó contaminación del sustrato, pero si se observó que el micelio creció mejor en la parte superior de la muestra y no colonizó con el micelio la base.

Los casos de sustratos más desfavorables para el crecimiento del micelio han sido los siguientes:

- las hojas de roble, en donde las muestras se contaminaron con moho *Trichoderma viride* y *Penicillyum*.
- la lana de oveja con lignina, en la que el micelio no ha dado señales de crecimiento.
- el bagazo de cebada, que al ser un sustrato con mucho contenido de humedad se pudre con facilidad en el margen de 48 h luego de ser utilizado por la industria cervecera, con lo cual se debe pasteurizar rápidamente y es más propenso a contaminarse.

Los casos más favorables para el crecimiento del micelio han sido los siguientes:

- la pulpa de cartón corrugado de doble onda y el cartón de huevos utilizando como aditivo almidón de maíz en un 10% (Fig.9).
- el desmote de algodón en crudo, observando que podría mejorar en caso de triturarlo para reducir la granulometría.
- viruta de álamo y virutas variadas, principalmente utilizando la cepa *Pleurotus Ostreatus*.
- chips de poda de vid y de palma.



Fig 9: Material resultante de micelio con sustrato de cartón de huevos, una vez secado. Fuente: Elaboración propia.

En cuanto a la contaminación de las muestras, se deberá mejorar en etapas posteriores el método de esterilización, considerando reemplazar el método de pasteurización por el de tratamiento químico, esterilización con autoclave, o radiaciones. Otro factor a mejorar es la desinfección del ambiente en el cual es inoculada la semilla, en una cabina diseñada para tal fin.

Las probetas obtenidas con el procedimiento descripto tienen algunas propiedades técnicas ventajosas, según el análisis realizado en nuestro laboratorio experimental: liviandad, resistencia mecánica y baja conductividad térmica, por lo cual este material podría ser potencialmente usado en placas de aislación térmica. La siguiente etapa es realizar ensayos en el laboratorio del CINTEMAC de la UTN - FRC, para la determinación de las propiedades técnicas según normas.

## Referencias

- [1] DEL VAL, A. (2010). La Basura es un Tesoro. Suplemento especial Diario Los Andes. Argentina. pp.42-43.
- [2] ALAN WISEMAN (1986). Principios de Biotecnología. Surrey, Reino Unido. Editorial Acribia. ISBN: 84-200-0572-X. p.1
- [3] ARIAS CARBAJAL, G. et al, (2005). Biotransformación de Residuos Lignocelulósicos con Hongos Pleurotus. Revista CENIC. Ciencias Biológicas, vol. 36, 2005 Centro Nacional de Investigaciones Científicas Ciudad de La Habana, Cuba. ISSN: 0253-5688
- [4] GONZÁLEZ MATUTE, R. (2014). El Cultivo de Hongos Comestibles como forma de Reinserción Social. Bahía Blanca, Argentina. Boletín electrónico N°29 CONICET. Disponible en:  
[https://bahia blanca.conicet.gov.ar/boletin/boletin29/index56c7.html?option=com\\_content](https://bahia blanca.conicet.gov.ar/boletin/boletin29/index56c7.html?option=com_content)
- [5] BIOHM (2016) Página del fabricante. Disponible en: <https://www.biohm.co.uk/>
- [6] CARLOS, I. (2016). Hifas de hongos como material de construcción II- Revista Yesca 28: pp 19-22.
- [7] ECOVATIVE DESIGNS (2016). Página del fabricante. Disponible en: <https://ecovativedesign.com/>
- [8] BARICCI, R. (2016). Structural Analysis and Form-Finding of Mycelium-Based Monolithic Domes. Tesis doctoral. Scholarly Repository University of Miami.
- [9] TINELLO (2018). Página del diseñador. Disponible en: <https://www.silviotinello.com>
- [10] TaMaCo (2019). Página del estudio. Disponible en: <https://tamaco.chela.org.ar/BIOFAB>
- [11] BATH et al, (2018). Biomass and Waste-derived Sustainable Mycelium Composite Construction Materials with Enhanced Fire Safety. Research Gate- Trabajo presentado en ECCM18 - 18th European Conference on Composite Materials 1 Athens, Greece, 24-28th June 2018 .

# Fabricación de componentes constructivos con la fracción plástica de residuos provenientes del reciclado de RAEE

## Manufacture of construction components with plastic fraction of WEEE recycling waste

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Melina Gabriela Gómez**

Instituto de Física Aplicada (INFAP)

dimelinag@gmail.com

Director/es:

**Dr. Jerónimo Kreiker - Director**

**Dr. Lucas Peisino - Codirector**

**Dra. Belén Raggiotti - Codirectora**

### Resumen

Los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), han crecido notablemente en cantidad en los últimos años y se espera que esta tendencia continúe. La fracción plástica del desecho (FPR), constituye aproximadamente el 30% del total en peso, y no ha podido ser insertada en el circuito del reciclado, debido a la heterogeneidad de plásticos constitutivos y a la presencia de contaminantes, principalmente retardantes de llama y metales pesados, ambos tóxicos para la salud humana.

Existen numerosos estudios sobre el agregado de plásticos a morteros, actuando como material de carga o fibras de refuerzo, logrando materiales con aptitud para este uso. El estudio de estos antecedentes llevó a considerar el uso de la FPR como agregado en morteros, en reemplazo total y parcial del agregado tradicional.

Se desarrolló un agregado sintético (AS) mediante la estrategia del core-shell, en el cual el núcleo de plástico es recubierto con sucesivas capas de cemento y se estudió su desempeño como componente constructivo mediante ensayos de resistencia mecánica y determinación de propiedades físicas. El AS puede ser utilizado en morteros en reemplazo total y parcial de agregado fino, sin disminuir significativamente la resistencia mecánica. A pesar de los buenos resultados que se obtuvieron, con el paso del tiempo aparecen exudados amarillos en la superficie resultado de la desestabilización de los retardantes de llama en el medio básico del cemento, lo cual lo hace potencialmente peligroso para el uso en construcciones civiles. Para revertir este efecto se agregó al proceso carbón activado (CA) como aditivo estabilizante. El análisis químico mostró una muy buena estabilización de los contaminantes cuando se usa CA al 3% en peso. Para evaluar el efecto del CA con el fraguado de cemento, este trabajo presenta los resultados del uso de diferentes tipos y dosificaciones de CA.

Palabras claves: agregado sintético, plástico de RAEE, mortero sustentable.

## **Abstract**

Waste electrical and electronic equipment (WEEE), have grown significantly in quantity in recent years and this trend is expected to continue. The plastic waste fraction (RPF) constitutes approximately 30% of the total weight, and has not been able to be inserted into the recycling circuit, due to the heterogeneity of constitutive plastics and the presence of contaminants, mainly flame retardants and metals heavy, both toxic to human health.

There are numerous studies on the addition of plastics to mortars, acting as filler material or reinforcing fibers, achieving materials with aptitude for this use. The study of these antecedents led to consider the use of RPF as an aggregate in mortars, in total and partial replacement of the traditional aggregate.

A synthetic aggregate (AS) was developed through the core-shell strategy, in which the plastic core is coated with successive layers of cement and its performance as a construction component was studied by means of mechanical resistance tests and determination of physical properties. AS can be used in mortars in total and partial replacement of fine aggregate, without significantly decreasing mechanical strength. Despite the good results obtained over time, yellow exudates appear on the surface, as a result of the destabilization of flame retardants in the basic medium of cement, which makes it potentially dangerous for use in civil constructions. To reverse this effect, activated carbon (CA) was added to the process as a stabilizing additive. The chemical analysis showed a very good stabilization of the contaminants when using 3% CA by weight. To evaluate the effect of CA with cement setting, this work presents the results of the use of different types and dosages of CA.

Keywords: synthetic aggregate, WEEE plastic, sustainable mortar

## **Introducción**

Los plásticos no pueden degradarse de forma natural como los residuos orgánicos, quedan en la naturaleza por cientos de años alcanzando a nivel mundial 150.000.000 toneladas anuales[1]. El caso de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), es uno de los más preocupantes debido al incremento que ha sufrido en las últimas dos décadas [2] y porque posee características comunes al resto de los plásticos, como su baja bio-degradabilidad que hace que se acumule en los basurales obstruyendo los procesos naturales del agua y la tierra y características únicas, como la presencia de metales pesados como el cadmio (Cd) que se emplea como pigmento, estabilizador o catalizador durante el proceso de polimerización de, por ejemplo el ABS [3]–[4] y otros como el Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb y Zn en distintas concentraciones [5] y de sustancias químicas tóxicas persistentes que contaminan el medio ambiente y afectan a la salud de las personas [6]. La presencia de estos contaminantes en los artefactos eléctricos y electrónicos (AEE) los tornan más contaminantes para el ambiente que cualquier otro residuo sólido. Al ser dispuestos en un basural sin tratamiento previo, los metales pesados y otros compuestos que suelen contener, migran mediante procesos de lixiviación hacia las napas de agua y al ambiente [7]. Resultan peligrosos también para los trabajadores de las plantas de gestión de RAEE, que están expuestos al manejo de ciertas sustancias o desechos que pueden ser riesgosos para su salud y el entorno ambiental.

La fracción plástica de los RAEE forma, en promedio un 34% del AEE, siendo los componentes electrónicos y los metales los que le siguen en porcentaje [4]. Otra particularidad de esta fracción plástica es su composición heterogénea; está formada por mezclas de: ABS/PC en un 5%; PMMA: 3%; PC: 3%; PA: 1%; ABS: 29%; HIPS: 26%; PP: 22%; y otros polímeros, 11%. Mientras que los aditivos y cargas que contiene son: fósforo, cloro, antimonio, bromo, cromo, cadmio, plomo, óxido de magnesio, alúmina, silicato, carbonato de calcio y titanio[8]. Esta característica hace que su reciclado sea aún más complejo debido a que, para la re-extrusión se requiere un sólo tipo de plástico en la muestra [9] al mismo tiempo que los procesos de separación requerirían un costo extra correspondiente a la

incorporación de pasos en la cadena de producción, como la selección manual, disolución selectiva, flotación, fluorescencia de rayos X, espectroscopía láser, entre otros [9].

Por otro lado, el plástico de los RAEE (FP RAEE), también por estar en contacto con circuitos electrónicos, debe cumplir con ciertas normas de seguridad establecidas para evitar la propagación de incendios, para esto se utilizan sustancias químicas que se agregan o reaccionan con materiales combustibles para aumentar su resistencia al fuego: los retardantes de llama bromados (BFR's), como clase química incluyen éteres difenílicos aromáticos, cílicos alifáticos, derivados fenólicos alifáticos, derivados de anhídrido ftálico y otros[10]. Existen actualmente 75 tipos de BFRs disponibles en el mercado, siendo los más comunes y prioritarios los polibromodifeniléteres incluyendo mezclas comerciales de PentaBDE, OctaBDE y DecaBDE, el tetrabromobisfenol A (TBBPA) y el hexabromociclododecano (HBCD) [11], [12] y se aplican en gran cantidad de materiales que requieran de resistencia al fuego, pero es en los aparatos eléctricos y electrónicos donde junto al óxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como sinérgico [11]en el HIPS y ABS, que se presentan con mayor porcentaje (56%), le siguen la construcción, los textiles y el transporte. El TBBA es el BFR que usa en la mayoría de los RAEE [9]. Es un polvo cristalino blanco (o incoloro), que contiene un 50% de bromo[12].

Si bien los retardantes de llama son una solución a la propagación del fuego, pueden salvar vidas y prevenir daños materiales, también son objeto de una creciente preocupación sobre sus impactos medioambientales y efectos sobre la salud ya que no son adecuadamente tratados en la actualidad por el sector informal generando riesgos tanto para los trabajadores como para los consumidores [13]. Algunos de ellos ya han sido probados como perjudiciales para el medio ambiente o los seres humanos, y se ha cesado su producción [10].

Es necesario entonces, llevar a cabo un proceso de reciclaje que considere la existencia de componentes metálicos, aditivos RAEE contiene.

En esta tesis se propone: valorizar el plástico de RAEE reinsertándolo en un ciclo productivo y a su vez, neutralizando la exposición de sus componentes metálicos y contaminantes orgánicos. Se aplicarán estos métodos con el objetivo de generar materiales con recursos recuperados y combinados para ser empleados en componentes constructivos o en construcción de manera directa. El reciclado de desechos y plásticos reciclados en la construcción es una buena alternativa para reducir el desecho plástico. Con este método los plásticos se re aprovechan sin perder calidad y se sustituyen por el uso de los materiales vírgenes en la construcción [15]. Mediante la técnica de core-shell (corazón-coraza) el plástico se cubre con capas sucesivas de cemento de albañilería y carbón activado de origen vegetal. El cemento actúa como estabilizante de metales mientras que el carbón activado como estabilizante de BFR's.

## Resultados

Se desarrolló un árido sintético (AS) que consiste en partículas de plástico de RAEE trituradas y recubiertas con aditivos para ser empleadas en la industria de la construcción como reemplazo total o parcial del agregado fino y grueso natural. Se obtuvo plástico triturado proveniente del RAEE de varios proveedores locales, quienes lo entregan triturado y mezclado en tamaños de partículas de entre 3-8 mm. Las partículas se pesan y se introducen en la máquina mezcladora vertical sin paletas. El cemento y el carbón activado se dosifican y se mezclan previamente. Luego, se incorporan a la mezcladora, donde ya están las partículas y se va agregando el agua hasta completar una relación agua/cemento 0,5. Las partículas se dejan secar 24 horas. Luego de la aplicación de cada capa se realiza un desterronado y tamizado. El AS se puede utilizar a partir de los 7 días, aunque se recomienda su uso recién después de 28 días, lapso considerado óptimo para el fraguado del cemento.

Se realizaron diferentes tipos de muestras con distintas cantidades de estabilizante y aglutinante, algunas con presencia de carbón activado y otras sin él, con el objetivo de evaluar el comportamiento mecánico y las características de las distintas combinaciones. Otras muestras consistieron en el material de RAEE triturado sin ningún tipo de recubrimiento; las composiciones de cada una se describen en la Tabla 1.

Tabla 1- Composición de las distintas muestras realizadas<sup>a</sup>.

Entrada	Muestra	Plástico de RAEE (% en peso)	Cemento de albañilería (% en peso)	Carbón activado Tipo - (% en peso)	Tamaño (mm)
1	A	43	52	CAE-061 - 5	3
2	B	44	53	CAE-061 - 3	3
3	C	43	52	CAE-U - 5	8
4	D	44	53	CAE-U - 3	3
5	E	44	53	CAE-U - 3	8
6	F	45	55	---	3
7	G	45	55	---	8
8	RAEE 3	100	---	---	3
9	RAEE 8	100	---	---	8

<sup>a</sup> La cobertura de todos los AS se realizó en tres capas.

Sobre estas muestras de material compuesto y RAEE molido se estudiaron sus propiedades físicas como granulometría y características morfológicas, propiedades mecánicas como resistencia a compresión y flexión y se realizó un análisis químico para determinar el efecto de los aditivos en los contaminantes orgánicos y metales pesados.

#### Propiedades morfológicas

Los descriptores de tamaño y forma fueron definidos mediante fotografías digitales de los distintos AS y su posterior análisis con el software Image J 1.49i. Según los resultados obtenidos, los descriptores de forma, como la redondez y la circularidad de las partículas de RAEE (3 y 8) aumentan al estar cubiertas con el encapado en todas las dosificaciones. Particularmente, la circularidad aumenta más cuando las partículas son de 3 mm, como es el caso de A donde este parámetro pasa de 0,5 a 0,8. Por otro lado, la relación de aspecto disminuye si se comparan las partículas de RAEE (3 y 8 mm) respecto a los AS. Este hecho indica que la carga del material del shell ocurre mayoritariamente en los lados más largos de las partículas, obteniendo así partículas con formas más esféricas que las que le dieron origen.

Con respecto a la densidad aparente, se observa una diferencia importante entre las muestras de RAEE y las encapadas con cemento, la densidad es poco menos que el doble. Para las muestras de RAEE 8 el valor de la densidad aparente pasa de 0,57 g/cm<sup>3</sup> a 0,83 g/cm<sup>3</sup> y 0,84 g/cm<sup>3</sup> para C y G respectivamente; el valor para el AS que posee CA es levemente menor que el que no posee CA. Algo similar se observa para las muestras de RAEE de 3 mm, donde la densidad aparente aumenta desde 0,54 g/cm<sup>3</sup> a 0,80 g/cm<sup>3</sup>, 0,81 g/cm<sup>3</sup>, 0,78 g/cm<sup>3</sup>, 0,84 g/cm<sup>3</sup> para A, B, D y F, respectivamente. Es importante destacar que, cuando el CA es el mismo pero las proporciones son diferentes la densidad aparente prácticamente no se ve afectada, disminuyendo muy poco cuanto más CA tiene el encapado. Sin embargo, cuando se comparan dos muestras con la misma proporción de CA, pero de diferente calidad (B vs. D) sí se observa un cambio en la densidad aparente del AS que pasa de 0,81 g/cm<sup>3</sup> a 0,78 g/cm<sup>3</sup>.

En comparación al agregado fino natural; que posee un valor de densidad aparente de 1,48 g/cm<sup>3</sup> [22], los AS poseen una densidad aparente menor, lo que implica *a priori* que la conductividad térmica de un mortero elaborado con AS será menor a la de un mortero elaborado con un agregado natural como la arena gruesa[16].

Los módulos de finura fueron determinados bajo la norma IRAM 1505 y resultaron mayores a los del agregado fino natural, esto se debe a que el tamaño de las partículas es mayor en todos los casos. Esto puede observarse en la Figura 1 donde se presentan las curvas granulométricas de las muestras y el agregado fino natural. Se observa que las muestras que más se asemejan a la curva límite indicada por el Reglamento CIRSOC 201-05 y norma IRAM 1627, y con la cual el agregado fino natural coincide correctamente; son A, F, D y RAEE-3, las cuales presentan valores más

cercanos de módulo de finura de dicho agregado. Otra particularidad que presentan estas muestras es que todas están hechas con un tamaño de partícula de 3mm.

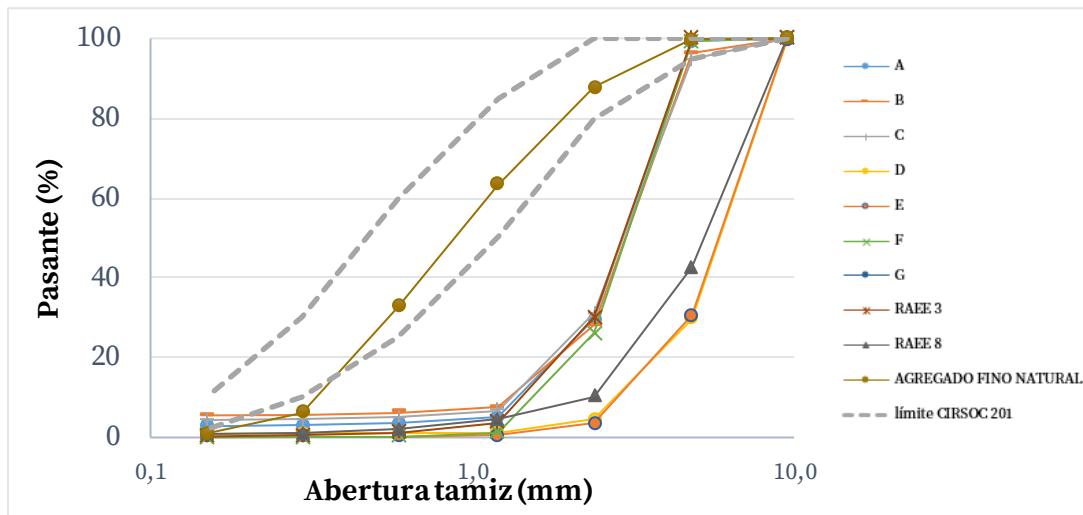


Figura 1 -Distribución de tamaños de partícula por tamices según norma IRAM 1505.

### Comportamiento mecánico

Los AS pueden ser utilizados como reemplazo del agregado fino natural en morteros cementicios. Su desempeño en la resistencia a la compresión simple y flexión fue determinado ensayando probetas normalizadas de acuerdo a la Norma IRAM 1622 a 28 días de fraguado, arrojando valores inferiores al agregado natural pero aceptables para morteros. Se fabricaron probetas de partículas de FP-RAEE y AS en granulometrías 3 y 8 mm con cemento como aglutinante. Todas las probetas se elaboraron con una relación en volumen de agregado: cemento 6:1 y una relación en peso de agua: cemento de 0,5.

Los valores de resistencia a la compresión resultaron aceptables para componentes constructivos, mientras que las probetas que resultaron aptas para ser empleadas como elemento constructivo portante según la norma IRAM 11561 arrojaron un valor promedio de 4,46 MPa. Esta probeta fue fabricada con AS encapsulado sólo con cemento, sin carbón activado (F); existen artículos publicados que demuestran que el carbón activado retarda el fraguado del cemento Portland [17], lo cual provoca una leve disminución en las propiedades mecánicas finales de la pieza. Otra particularidad a tener en cuenta es el tamaño del AS con que está fabricada la probeta (en este caso es 3 mm, que posee una curva granulométrica similar a la del agregado fino natural), esto se ve reflejado también en su resistencia mecánica debido a la mayor compactación/distribución entre las partículas. Para el caso de la resistencia obtenida por la probeta G, se produce una disminución significativa en la resistencia respecto a F, lo que hace suponer que el tamaño del AS con que está formado el mortero de la probeta, condiciona su resistencia mecánica final. Esto también afecta a la curva granulométrica que aparece alejada de la del agregado natural; la probeta está formada con las mismas cargas y dosificación que F, pero es el tamaño de partícula el cual genera esta significativa diferencia entre las curvas. Si bien la resistencia a la compresión del agregado natural es de 6,3 MPa, el valor de resistencia mecánica de F es suficiente para cumplir como mampuesto estructural. Esta misma probeta arrojó también el mayor valor de resistencia la flexión; 2,0 MPa, lo que la convierte en la mejor alternativa en cuanto a resistencia mecánica. La probeta con CA que mejor resistencia a la compresión y flexión obtuvo fue A, que resiste  $3,3 \pm 0,3$  MPa para compresión y  $1,89 \pm 0,09$  para flexión. No son valores aptos para mampuestos portantes, pero sí para cerramientos.

### Análisis químico

En relación a la neutralización de metales pesados, el cemento resultó eficiente para neutralizar el antimonio (Sb). Se sometió a las partículas de RAEE a una digestión acida en agua regia a 80 grados. Los valores de Sb extraídos

resultaron muy cercanos al 100% de la composición;  $741 \pm 10$  mg/Kg. Cuando se realizó una extracción en agua destilada a 100 grados, los valores disminuyeron significativamente; a  $23,6 \pm 0,5$  mg/Kg. Se realizó el mismo ensayo para la partícula de A.S, el resultado fue aún menor:  $6 \pm 0,3$  mg/Kg. Lo mismo sucedió con el Zinc (Zn), que pasó de  $155 \pm 4$  estando la partícula sin recubrir a  $0.188 \pm 0.003$  con recubrimiento. De todas maneras, para el caso del Zn, se deprende un valor muy similar en el ensayo con el agua destilada a 100 grados, la partícula sin recubrir y la recubierta arrojaron un valor muy similar ( $0.176 \pm 0.002$  y  $0.188 \pm 0.003$  respectivamente) esto se debió a que, al estar sometido el árido a altas temperaturas se rompe, dejando caras de plástico en contacto directo con el agua, arrojando entonces los valores correspondientes al plástico y no al recubrimiento con cemento.

Otro metal que se neutralizó eficientemente fue el cobre (Cu), quedando bajo el límite cuantificación mediante el procedimiento de lixiviación característica de toxicidad (TCLP).

Para el caso de los contaminantes orgánicos, se analizó el lixiviado de TBBPA en agua para partículas de RAEE y para AS con CA y sin CA mediante extracciones en agua a 50 y 100 grados. También se analizó el agua de curado de las mismas. Para el caso de las lixiviaciones con agua a 100 grados fue significativa la diferencia entre el árido que contiene carbón activado (A) y el que no (F). F al no contener carbón activado lixivia casi 2000 veces más ppm que A. Incluso 2000 veces más que la partícula de plástico sin recubrir. Esto se debe a la naturaleza intrínseca del TBBPA que tiene dos grupos hidroxilo aromáticos ionizables (grupos funcionales de fenol) [18] dándole débiles propiedades ácidas. Cuando el TBBPA toma contacto con el cemento, que tiene un comportamiento básico conocido [19], reacciona inmediatamente para formar las especies aniónicas del TBBPA.

Para los ensayos con agua a 100 grados y con aguas de curado, sucede el mismo efecto, pero las cantidades lixiviadas para A resultaron bajo los límites de cuantificación y detección.

Se tiene como conclusión entonces que el árido que neutraliza eficazmente tanto metales como componentes orgánicos es A, porque presenta las capas de cemento que neutralizan metales y capas de CA que neutralizan contaminantes orgánicos mientras que controlan la lixiviación que el cemento provoca. Siempre y cuando no se someta al árido a temperaturas mayores a 100 grados. A su vez, es el árido que, después de F, presenta mejores propiedades mecánicas para mampuestos constructivos de cerramiento.

## **Ensayos que se están desarrollando en la actualidad**

Conductividad térmica de los mampuestos de AS  
Análisis de Ciclo de vida  
Resistencia al ataque de ácidos y álcalis

## **Ensayos próximos a desarrollar**

Permeabilidad al vapor de agua  
Análisis de costos  
Desarrollo de placas, vigas, bloques pre moldeados, etc

## **Referencias**

- [1] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I. P. S. Ahuja, L. Feo, and F. Frernali, “Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 115, pp. 409–422, 2017.
- [2] *Global Waste Management Outlook*. 2016.
- [3] W. Tamaddon, F., & Hogland, “Review of Cadmium in Plastic Waste in Sweden,” *Waste Manag. Res.* 11(4), 287–295., 1993.
- [4] E. Dimitrakakis, A. Janz, B. Bilitewski, and E. Gidarakos, “Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste,” *Waste Manag.*, vol. 29, no. 10, pp. 2700–2706, 2009.
- [5] E. Stenvall, S. Tostar, A. Boldizar, M. R. S.J. Foreman, and K. Möller, “An analysis of the composition and metal contamination of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE),” *Waste Manag.*, vol. 33, no. 4, pp. 915–922, 2013.
- [6] Greenpeace, “El lado toxico de la telefonía móvil,” 2011.
- [7] L. Devia, “Basura electrónica: los riesgos de consumir y descartar,” *Saber Cómo*, vol. no. 108, p. 2, 2012.
- [8] E. Maris, P. Botané, P. Wavrer, and D. Froelich, “Characterizing plastics originating from WEEE: A case study in France,” *Miner. Eng.*, vol. 76, pp. 28–37, 2015.

- [9] S. A. Unnisa and M. Hassanpour, "Development circumstances of four recycling industries (used motor oil, acidic sludge, plastic wastes and blown bitumen) in the world," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. January, pp. 605–624, 2017.
- [10] CARPL, "Estudio sobre los retardantes de llama bromados en los países del Mediterráneo," *Cent. Act. Reg. para la Prod. Limpia*, 2010.
- [11] A. Aldrian, A. Ledersteiger, and R. Pomberger, "Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF," *Waste Manag.*, vol. 36, pp. 297–304, 2015.
- [12] A. Report and S. F. T. R. Ta-, "Final Report of Phase I of the ACAP Project on Brominated Flame Retardants (BFRs)," 2008.
- [13] A. Haarman and M. Gasser, *Managing hazardous additives in WEEE plastic from the Indian informal sector*, no. June. 2016.
- [14] L. Gu and T. Ozbakkaloglu, "Use of recycled plastics in concrete: A critical review," *Waste Manag.*, vol. 51, pp. 19–42, 2016.
- [15] W. Schlummer, M., Mäurer, A., Leitner, T., & Spruzina, "Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE).," *Waste Manag. Res.* 11(4), 287–295., vol. 24(6), pp. 573–583, 2006.
- [16] J. L. Ruiz-Herrero *et al.*, "Mechanical and thermal performance of concrete and mortar cellular materials containing plastic waste," *Constr. Build. Mater.*, vol. 104, pp. 298–310, 2016.
- [17] "Master de Ciencia y Tecnología de Materiales Empleo de adsorbentes como aditivos en cementos ;," 2014.
- [18] Å. Bergman *et al.*, "A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals," *Environ. Int.*, vol. 49, pp. 57–82, 2012.
- [19] B. J. y K. A. Birchall James Derek, Howard AJ, "Sobre la hidratación del cemento Portland," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 360.

# Material compuesto por polímeros plásticos reciclados para perfilería de aberturas

## Recycled plastics composite material for window profiles

Presentación: 15/10/2019

**Doctorando:****Julián Gonzalez Laría**

CEVE - CINTEMAC

juliangonzalezlaria@gmail.com

**Director/es:****Gaggino Rosana, Positieri María, Kreiker Jerónimo**

### Resumen

La contaminación ambiental por residuos sólidos urbanos (RSU) como problema alarmante y creciente requiere del desarrollo de tecnologías novedosas para su reciclado y la construcción en ese sentido es central. El desarrollo propuesto, presenta la aplicación de un material compuesto (MC) de polímeros plásticos reciclados de distinto origen, reutilizando entre otros los films de Silobolsas, que hoy en día presentan tasas de reciclado menores al 10%. Se obtuvo a partir de este, un MC de características mecánicas suficientes y con un comportamiento similar al de maderas blandas o semi blandas. Su aplicación a la producción de perfilería de aberturas fue muy positiva, generándose prototipos que verificaron al desempeño Mínimo (M) o Intermedio (I) de la norma brasileña NBR 15575, en permeabilidad al aire y operaciones de manejo. Solo fue considerado como insuficiente, la estanqueidad de las mismas.

Palabras claves: plástico reciclado, material compuesto, perfilería de aberturas.

### Abstract

Environmental pollution by urban solid waste (USW) is an urgent and growing problem that requires the development of innovative technologies for recycling and construction in this field is central. Current research presents the application of a composite material (CM) of recycled plastic polymers from different origin, reusing among others Silobags films, which today recycling rates are beneath 10%. A CM approaching sufficient mechanical properties and with similar behavior to soft or semi-soft wood was obtained. Its application to the production of window profiles is consider positive, generating prototypes that verified the Minimum (M) or Intermediate (I) performance of the Brazilian standard NBR 15575, in air permeability and handling operations. Only tightness of them was considered insufficient.

Keywords: recycled plastic, composite material, window profiles.

### Introducción

La continua producción de productos plásticos como envases u otros embalajes para alimentación e industria, que se ha venido incrementando y las predicciones indican que seguirán haciéndolo (Wilson et al. 2015), es una preocupación que genera el estudio permanente de los procesos para su reciclado. Esto combinado con que, en general, las tasas de reciclado de estos materiales, siguen sin alcanzar el 10% en la mayoría de los países, sobre todos los en vía de desarrollo (SAyDS 2017)(Dean et al. 2016).

En el campo de la investigación son recurrentes las nuevas tecnologías, para el reciclado de Polietilentereftalato (PET) Polietileno de baja y alta densidad (PEBD y PEAD). Como es la incorporación del plástico PET en nuevos procesos de producción de piezas moldeadas (Lee et al. 2013) e incluso en fabricación de nuevos envases (Itim and Philip 2015). En estos desarrollos son aprovechadas todas las características técnicas del material, resistencia mecánica, impermeabilidad y posibilidad de reciclado sucesivo.

Aunque el primer obstáculo a sortear para su aplicación, es la idea de que los plásticos reciclados sufren en el proceso perdida de sus propiedades. En trabajos antecedentes (Ávila and Duarte 2003) se produjeron piezas moldeadas de PET y PE de tapas de botellas, lavado y secado durante el proceso, con resistencia a compresión que alcanzó los 30 Mpa. En las imágenes se muestra un efecto de fibras organizadas linealmente en el material que es microscópicamente heterogéneo, siendo un material compuesto (MC). El desarrollo de un polímero mezcla de PET y PE, con otras adiciones (Navarro et al. 2008) dio buenos resultados mecánicos a tracción reincorporando el plástico nuevamente a procesos de inyección o extrusión. Podemos ver así que el reciclado de polímeros en materiales compuestos, un proceso más simple y sin separación previa, es posible. Por lo que decidió investigarse en este trabajo de tesis, su aplicación en la construcción.

El trabajo desarrollado, que se encuentra en el quinto año de avance, demostró que el material producido de PET, PEBD y PEAD, de residuos de envases de bebidas y de los Silobolsas del agro respectivamente, permite obtener un plástico mezcla de suficientes propiedades físicas (Laria Gonzalez et al. 2018). Además, que este es aplicable a la producción de piezas extruidas, con técnicas de fabricación muy simples y el valor de costo energético del proceso, presenta numerosas ventajas respecto al de las tecnologías existentes actualmente (Laria et al. 2018).

En el presente trabajo se muestran, algunos de los resultados obtenidos del análisis del comportamiento de ventanas prototipo, según la norma brasileña NBR 15575 y un resumen de las propiedades físicas del material desarrollado para su fabricación.

## Resultados

### 1. Propiedades físicas del MC

Se presenta un resumen de las propiedades físicas obtenidas del MC desarrollado, como puede verse en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de perfiles plástica y madera comparada, obtenido de Suirez (Suirez 2005).

Variables	Compuesto plástico	Madera natural
Densidad	0.85 g/cm <sup>3</sup>	0.43 - 0.70 g/cm <sup>3</sup>
Resistencia a compresión	32 MPa	16 - 30 MPa
Resistencia a tracción	13.9 MPa	8 - 18 MPa
Resistencia a flexión	20.2 MPa	14 - 30 MPa

Las propiedades del material, que fueron suficientes para su aplicación en componentes portantes o no portantes, muestran que los valores obtenidos para este MC de polímeros reciclados son muy positivos. Esto especialmente cuando se considera su reciclado por técnicas sencillas de la industria local y sin incluir lavado o secado en el proceso.

La utilización de este proceso muy sencillo, surge del acercamiento a la idea de las tecnologías sociales (TS) (Dagnino 2016), aplicables a cooperativas y grupos de recicladores del sector en nuestro país. Donde debe realizarse con técnicas simples y de disponibilidad cercana, descartando una alta tecnificación del proceso.

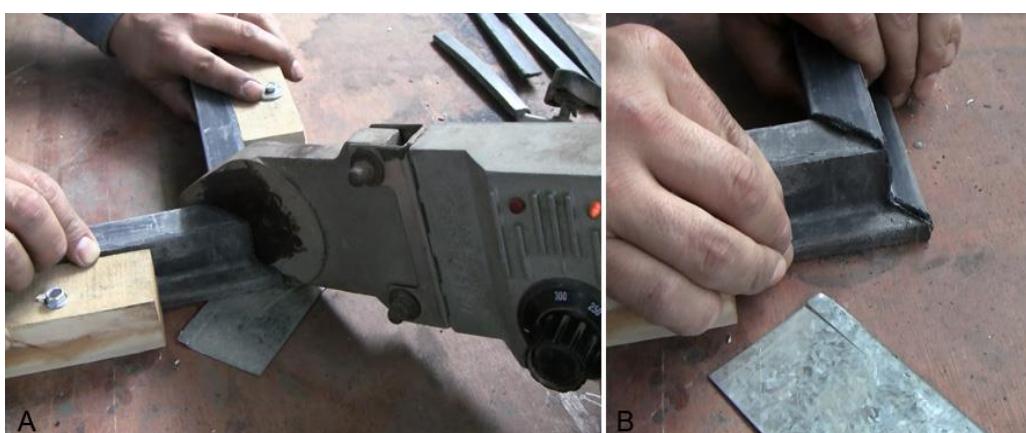


Figura 1. Fusión de perfiles en uniones (A-B) y marco completo de ventana con vidrio (debajo).

## *2. Operaciones de manejo*

Se realizaron diez mil ciclos de apertura y cerramiento con brazo mecánico y medición de la fuerza requerida, soportando la ventana en un marco fijo, en este caso no se evidenciaron deformaciones ni roturas en el componente. Después de realizado el ensayo la ventana no presenta desprendimiento de sus partes o roturas del material el conjunto está completo y es completamente funcional.



Figura 2. Prototipo del componente de ventana en ensayo de maniobra

Este ensayo corresponde a la durabilidad de la apertura durante su uso y es uno de los casos más comunes de roturas, por lo cual es relevante su realización. En este caso se hace evidente que los elementos más solicitados, son los herrajes de vinculación, que soportaron las solicitudes sin roturas, por lo que el prototipo verificó. Las solicitudes aplicadas en cada ciclo se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2. Solicitudes en cada ciclo de ensayo de manejo

Numero de Ciclos	Apertura	Cerramiento
Solicitudes (N)	100	50
INICIO	1,20	2,05
1.000 ciclos	2,05	2,20
3.000 ciclos	1,15	1,70
5.000 ciclos	2,75	3,30
7.000 ciclos	2,45	1,65
9.000 ciclos	2,15	3,05
10.000 ciclos	2,55	2,90

No se evidencia que ocurrieran daños en ninguna de las etapas de la aplicación de ciclos. La fuerza a realizar para el manejo del prototipo, prácticamente no se vio afectada por el ensayo, ya que se mantuvieron Apertura y Cerramiento en promedio de 2,25 y 2,35 N, con una variación entre el 20 y 23%.

Ese último aspecto es el principal dentro del ensayo de manejo, ya que el deterioro de aberturas con el paso del tiempo, impacta en este factor. Puede considerarse que el desempeño de los componentes del prototipo, incluyendo herrajes u otros fue satisfactorio.

## *3. Permeabilidad al aire*

Con la presión determinada de 50 Pa, utilizada en todos los tipos de aberturas, se desarrolla el ensayo de permeabilidad al aire. Representa en este sentido la seguridad frente al impacto de las corrientes de aire y la fuerza de succión que generan sobre las fijaciones de aberturas. Las condiciones del ensayo y resultados obtenidos se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de ensayos de Permeabilidad al aire

CONDICIONES DE VACIO - PRESION DE ENSAYO 50 Pa	
Vacío inicial de alimentación Qa (m <sup>3</sup> /h)	214.70
Vacío de aire Q (m <sup>3</sup> /h)	256.70
Vacío de Permeabilidad Qp=Q-Qa (m <sup>3</sup> /h)	42.06
VACIO POR METRO LINEAL DE JUNTAS	
Perímetro de juntas (m)	2.32
Vacío de permeabilidad por metro de juntas (Qp/Perímetro de juntas)	18.13
Clasificación según Anexo B de NBR 10821-2	<b>MINIMO</b>
VACIO POR AREA DEL VANO	
Área de vano (m <sup>2</sup> )	0.42
Vacío de Permeabilidad por Área de vano (Qp/Área de vano)	100.14
Clasificación según Anexo B de NBR 10821-2	<b>MINIMO</b>

Si bien en este caso se alcanza solo el nivel mínimo de desempeño, es un avance considerando las condiciones de fabricación de los prototipos. Estos fueron realizados con técnicas de carpintería tradicional de madera. Por otra parte, las aberturas son de doble contacto y con el uso de burletes de material elástico EVA espumado. Es un elemento del sistema que no ha cumplido su función, ya que es principalmente la estanqueidad del conjunto de la ventana.

#### 4. Estanqueidad de agua

La verificación por estanqueidad de agua, se realiza dentro de cámara cerrada, simulando condiciones climáticas con Presión de aire e Impacto de agua. Es así que es uno de los análisis de mayor importancia al tener en cuenta el desempeño de aberturas. Las condiciones de trabajo se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones y resultado de ensayo de estanqueidad de agua

Presión de ensayo (Pa)	Periodo de aplicación (min)	Descripción
0	15	PE1=(T 0'20) Escurrimiento de agua al interior por travesaño inferior*

\*Verifica con presencia de agua en travesaño inferior, sin escurrimiento al interior o a otros elementos de la construcción

Con la presencia de agua en el interior del plano de la ventana, el ensayo se clasifica como, insuficiente. De esta forma es la primera condición en que el prototipo no alcanza las condiciones mínimas de desempeño.

En ese sentido deberá analizarse como incidió el diseño de la perfilería en el desempeño obtenido, ya que el ensayo está impactando, tanto en un análisis de la calidad constructiva del prototipo y uniones de las piezas, como en el diseño, que es el factor de mayor influencia en el comportamiento frente a la estanqueidad de agua. Principalmente el efecto fue observado en los travesaños inferiores, como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Escurrimiento inferior sobre el plano interno de la cámara de ensayo

## Conclusiones

- Los resultados parciales del desarrollo de un MC por polímeros plásticos reciclados, del tipo PET, PEBD y PEAD, son suficientes propiedades de resistencia mecánica para su aplicación en componentes no portantes.
- Los ensayos de estanqueidad según la norma brasileña NBR 15575, aportan una mirada holística sobre el desempeño de los mismos lo que consideramos aporte muy valioso.
- Si bien se verifica a la resistencia al manejo y permeabilidad al aire verifican suficientemente, la estanqueidad al agua no lo hace, de esta forma el diseño y el método de fabricación para obtención de piezas más regulares, deberá ser revisado.

## Referencias

- Ávila, Antonio F. and Marcos V. Duarte. 2003. "A Mechanical Analysis on Recycled PET/HDPE Composites." *Polymer Degradation and Stability* 80(2):373–82.
- Dagnino, Renato. 2016. *Tecnología Social - Contribuciones Metodológicas y Conceptuales*.
- Dean, Sara, Andrea Oliveras, Elga Velásquez, Juan Fannin, and Nadia Lavroff. 2016. *Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos En La Ciudad de Córdoba*. Córdoba.
- Itim, Bachir and Mathew Philip. 2015. "Effect of Multiple Extrusions and Influence of PP Contamination on the Thermal Characteristics of Bottle Grade Recycled PET." *Polymer Degradation and Stability* 117:84–89.
- Laria Gonzalez, Julian, Josefina María Positieri, Rosana Gaggino, Jerónimo Kreiker, and Lucas Ernesto Peisino. 2018. "Perfiles de Plástico Reciclado Para Aberturas." P. 11 in *CRETA X*, edited by U. Facultad de Arquitectura. La Plata.
- Laria, Julian Gonzalez, Halimi Sulaiman, Rosana Gaggino, Jerónimo Kreiker, and Josefina María Positieri. 2018. "Conductividad y Transmitancia Termica de Perfiles Para Aberturas de Plastico Reciclado." P. 52 in *ASADES 2018*.
- Lee, Joo Hyung, Ki Sub Lim, Wan Gyu Hahm, and Seong Hun Kim. 2013. "Properties of Recycled and Virgin Poly(Ethylene Terephthalate) Blend Fibers." *Journal of Applied Polymer Science* 128(2):1250–56.

- Navarro, R., S. Ferrández, J. López, and V. J. Seguí. 2008. "The Influence of Polyethylene in the Mechanical Recycling of Polyethylene Terephthalate." *Journal of Materials Processing Technology* 195(1-3):110–16.
- SAyDS, Presidencia de la Nacion. 2017. *Informe Del Estado Del Ambiente*. Buenos Aires.
- Suirezs, T. M. 2005. "Comportamiento de La Madera de Pinus Taeda Impregnado Con Arseniato de Cobre Cromatado (CCA)." *Floresta* 35(1992):33–40.
- Wilson, David C., Rodic Ljiljana, Modak Prasad, Soos Reka, and Carpintero Rogero Ainhoa. 2015. *Global Waste Management Outlook*. 01 ed. edited by D. C. Wilson. UNEP.

# Síntesis de materiales como catalizadores en la epoxidación de FAME's obtenidos de aceite de ricino

## Synthesis of materials as catalysts in the epoxidation of FAME's obtained from castor oil

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Ing. Elias Enrique Origlia**

CITeQ - CONICET

[eliasoriglia@gmail.com](mailto:eliasoriglia@gmail.com)

Directora: **Dra. Sandra Graciela Casuscelli**

Co-directora: **Dra. Analía Laura Cánepe**

### Resumen

En el presente estudio se espera difundir a la comunidad científica el estado actual de la investigación basada en el plan de tesis denominado "*Síntesis de materiales como catalizadores para la epoxidación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME's) obtenidos de aceites vegetales no comestibles*". Debido al escaso tiempo que lleva dicha investigación, solo se expondrán algunos resultados de la síntesis del catalizador heterogéneo (arcilla pilareada o PILC), como así también la transesterificación del aceite de ricino para obtener la mezcla de FAME's, materia prima necesaria para la epoxidación propuesta en el tema de tesis original. Los FAME's obtenidos a partir del aceite de ricino se caracterizaron por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Como próximo objetivo se caracterizará el material catalítico obtenido, para estudiar su estabilidad estructural, sus propiedades superficiales, coordinación, localización y naturaleza de las especies metálicas incorporadas y así evaluarlo en las reacciones de epoxidación. Además, se procederá a identificar los productos de reacción por diferentes técnicas analíticas, tales como: Cromatografía gaseosa (GC), Espectrometría de masa acoplada a cromatografía gaseosa (MS-GC), FTIR y Resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>HRMN). Por último, se buscará correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los materiales con su actividad catalítica, a fin de rediseñar, si es necesario, los catalizadores que hagan posible optimizar la obtención de los productos buscados (epóxidos).

Palabras claves: Arcilla Pilareada, Ésteres metílicos de ácidos grasos, Aceite de Ricino, Transesterificación.

### Abstract

In the present study it is expected to disseminate to the scientific community the current state of the research based on the thesis plan called "*Synthesis of materials as catalysts for the epoxidation of fatty acid methyl esters (FAME's) derived from inedible vegetable oils*". Due to the short time that this investigation takes, only some results of the synthesis of the heterogeneous catalyst (pillared clay or PILC) will be exposed, as well as the transesterification of castor oil to obtain the mixture of FAME's, raw material necessary for the proposed epoxidation in the original thesis topic. FAME's obtained from castor oil are characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR).

As the next objective, the catalytic material obtained will be characterized, in order to study its structural stability, its surface properties, coordination, location and nature of the incorporated metallic species and thus evaluate it in epoxidation reactions. In addition, the reaction products will be identified by different analytical techniques, such as: Gas chromatography (GC), Mass spectrometry coupled to gas chromatography (MS-GC), FTIR and Proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>HRMN). Finally, we will seek to correlate the physicochemical properties of the materials with their catalytic activity, in order to redesign, if it is necessary, the catalysts that make it possible to optimize obtaining of products sought (epoxides).

Keywords: Pillared Clay, Fatty Acid Methyl Esters, Castor Oil, Transesterification.

## Introducción

Uno de los principales desafíos de la química contemporánea es el desarrollo de tecnologías alternativas que ejerzan una menor presión sobre el entorno natural, es decir, que sean más limpias, más seguras y respetuosas con el medio ambiente. Para llevar adelante estos objetivos, resulta útil la utilización de catalizadores heterogéneos. Entre los materiales atractivos para ser empleados como catalizadores surgen las PILC's (arcillas pilareadas), las cuales son materiales micro y mesoporos que poseen una buena distribución de poros, alta área específica y estabilidad térmica, por lo tanto, tienen una amplia gama de aplicaciones potenciales en procesos catalíticos [1]. Además, las arcillas son abundantes en la naturaleza y tienen bajo costo, encontrándose importantes yacimientos en las provincias de Córdoba, San Juan y Neuquén.

Las PILC's pueden prepararse en base a las conocidas propiedades de intercambio iónico y de hinchamiento que poseen las arcillas naturales. Estas propiedades permiten el intercambio de los cationes presentes en la arcilla natural por polioxocationes de alto peso molecular, producto de la hidrólisis de ciertos metales. Tras calcinación, estos polihidroxicationes se descomponen en los correspondientes óxidos metálicos que actúan como pilares de las láminas de la arcilla. Así, se obtienen las denominadas PILC's. Hasta el momento se han reportado diferentes especies policationicas como precursoras de los pilares de la arcilla, los cuales contienen diferentes metales, tales como: Al, Fe, Ti, V, Ce y Zr. En el presente trabajo se sintetizó una arcilla pilareada con Ti (Ti-PILC).

La producción de energía y productos químicos a partir de recursos sustentables ha promovido que la valorización de la biomasa se convierta en una importante área de investigación [2]. En este sentido, la biomasa ofrece una alternativa ideal a los recursos fósiles y ha sido propuesta como una fuente de carbón "verde" equivalente al petróleo. Entre las diferentes fuentes de biomasa se encuentran los aceites vegetales no comestibles, como por ejemplo el aceite de ricino, el cual se obtiene de la semilla de tártago y no tiene uso agrícola o ganadero actual debido a que es tóxico para su consumo. El aceite de ricino o aceite de castor presenta gran interés ya que puede emplearse como materia prima para producir energía y productos químicos sin competir con la producción de alimentos. El tártago que hasta hace algunas décadas solía ser considerado plaga, produce semillas con buena cantidad de aceite de ricino, entre el 40 y 55 % en peso y se caracteriza por su elevado contenido de ácido ricinoleico ~ 85-90% ( $C_{18}H_{34}O_3$  con una insaturación en el carbono 9 y un grupo hidroxilo en el carbono 12). La aparición del doble enlace y el grupo hidroxilo en el ácido ricinoleico hace que el aceite de ricino sea químicamente muy diferente de los otros aceites; especialmente su elevada viscosidad y polaridad lo hacen extremadamente valioso para la producción industrial de recubrimientos, plásticos y cosméticos, etc. [3].

La importancia del aceite de ricino como materia prima para la industria química se debe a que los triglicéridos, sus principales constituyentes, pueden funcionalizarse a través de diferentes reacciones químicas [4]. Así, la oleoquímica es la rama de la química que se ocupa del estudio de la funcionalización de los aceites y grasas naturales para producir sustancias de alto valor agregado como ésteres, alcoholes, epóxidos, sales grasas, aminas grasas etc., las cuales se emplean en la elaboración de diferentes productos. Otra ventaja de usar ricino es que se puede cultivar en tierras semiáridas que requieren menos mantenimiento, menos fertilidad del suelo y menos agua en comparación con las tierras usadas para el cultivo de aceites vegetales comestibles [5].

Para epoxidar el aceite de ricino, previamente se debe realizar la transesterificación de sus triglicéridos para obtener la mezcla de FAME's (biodiesel). La transesterificación generalmente se lleva a cabo utilizando alcoholes primarios y secundarios [6]. El metanol es el alcohol más usado porque es el menos costoso y muestra ventajas químicas como su cadena más corta y su naturaleza polar. Además, no forma azeótropo, por lo que es más fácil de recuperar que el etanol [7]. La transesterificación se puede llevar a cabo utilizando ácidos (heterogéneos), álcalis (homogéneos) o enzimas como catalizadores de la reacción. En el presente estudio se utilizó la transesterificación con metanol (metanolísisis) en una catálisis homogénea con NaOH.

En bibliografía se encuentran trabajos de transesterificación de aceite de ricino a través de catalizadores homogéneos. Elango y col. [8] optimizaron el proceso de transesterificación para producir biodiesel, utilizando 1,25% en peso de KOH, relación molar metanol: aceite de 12:1 a 60 °C por 60 minutos, obteniendo 94,9% de conversión de FAME. Keera y col. [9] lograron una conversión de 95% utilizando 1% en peso de KOH, 9:1 de relación molar metanol: aceite a 60 °C por 30 minutos.

## Metodología

La PILC se sintetizó a partir de una arcilla natural del tipo montmorillonita (mont) proveniente de la Provincia de San Juan. El primer paso consistió en purificar y obtener la arcilla intercambiada con sodio (Na-mont), para lo cual se pesó 20 g de arcilla natural y se procedió a tamizarla en un tamiz de malla 200 para eliminar impurezas de gran tamaño. Luego se la colocó dentro de un matraz Erlenmeyer con agua destilada y se procedió a agitar la mezcla por 30 minutos para homogenizarla. Seguidamente se dejó reposar dicha mezcla durante 12 h para separar y eliminar el cuarzo ubicado en el fondo de una probeta. El sobrenadante se colocó en un balón de 1L y se puso en contacto con

una solución de 300 mL de NaCl 1M (la cual se agregó gota a gota) a temperatura ambiente con agitación mecánica. La mezcla se mantuvo agitando durante 24h para lograr un mayor contacto e intercambiar la mayor cantidad de iones que posee la arcilla ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , etc.) por iones  $\text{Na}^{+}$ . La fracción sólida se separó por centrifugación, se lavó varias veces hasta eliminar los iones  $\text{Cl}^{-}$  y se dejó secando a temperatura ambiente. El siguiente paso fue sintetizar la Ti-PILC a partir de la Na-mont obtenida anteriormente. La solución pilareante se preparó agregando gota a gota 2,5 mL de Butóxido de titanio (99,9%, Aldrich) a una solución de 3,3 mL de HCl (6 M) con agitación vigorosa, para conseguir 10 mmol de Ti/g de arcilla. La solución se dejó reposar 30 min antes de su uso. Luego se añadió gota a gota la solución pilareante a una suspensión acuosa de 0,5 mL de Na-mont (1% en peso). Después de agitar durante 24 h, el producto sólido se centrifugó, se lavó varias veces con agua destilada, se secó al aire y luego se calcinó a 450 °C durante 3 h. Hasta el momento solo se sintetizó la Ti-PILC, por lo que la caracterización de dicho material se realizará a posterior.

Para la transesterificación, se pesó 25 g de aceite de ricino en un vaso de precipitados y se calentó suavemente por 90 minutos para evaporar la humedad presente. Una masa determinada de metanol y de gránulos de NaOH, necesarios para proporcionar la relación molar deseada de metanol:aceite y la concentración de catalizador, respectivamente, se mezclaron para su disolución. El vaso de precipitados con aceite de ricino se sumergió parcialmente en un baño de agua (a una temperatura de reacción de 60 °C) con un agitador magnético. La mezcla de metanol-NaOH se introdujo en el aceite de ricino agitando inmediatamente durante un período de tiempo. La reacción se controló de acuerdo con la siguiente variación en el tiempo de reacción 30, 45, 60, min, manteniendo constante la relación molar, la cantidad de catalizador, la temperatura de reacción y la velocidad de agitación. Después de la reacción, el exceso de metanol se evaporó a una temperatura suave (70 °C) bajo vacío moderado en un evaporador rotativo. La mezcla se transfirió a un embudo y se dejó reposar para la separación entre la fase liviana (FAME's) y la fase pesada (Glicerol), ambos como productos de reacción en la transesterificación. La fase liviana se lavó con agua destilada a temperatura ambiente para eliminar trazas de jabón y/o catalizador restante. Finalmente, la mezcla se secó a 90 °C por 30 minutos en evaporador rotativo.

Previo a la reacción, se midió la humedad del aceite de ricino por el método Karl-Fischer y además su contenido de acidez y ácidos grasos libres (FFA). El grupo funcional principal presente en el aceite de ricino y FAME se determinó por FTIR, utilizando el equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 con reflectancia total atenuada (ATR), en el rango de espectro entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

## Resultados

En el caso de la transesterificación, se tomaron 5 variables a controlar en el proceso: la relación molar metanol:aceite, el % en peso de catalizador, la velocidad de agitación, la temperatura y el tiempo de reacción. Para una primera aproximación se utilizó una relación molar 6:1, 0,8% en peso de NaOH a 60°C durante 60 min, con una velocidad de agitación de entre 200 y 250 rpm. Dicha reacción no condujo a un resultado satisfactorio debido a la formación de cantidades significativas de jabones. Debido a esto se optó por aumentar la relación a 9:1, para desplazar la reacción hacia los productos, usando 1,25% de NaOH y manteniendo las demás variables iguales en la primera prueba. Nuevamente predominó la formación de jabón (Figura 1).

Para la siguiente prueba, se midió previamente la cantidad de ácidos grasos libres (FFA) y el porcentaje de acidez. Cuando ambos valores superan el 1% se debe optar por una reacción ácida (empleando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalizador) para neutralizar los ácidos grasos libres que en grandes cantidades favorecen a la saponificación, es decir, a la formación jabones [10]. El porcentaje de FFA medido fue de 0,16% y la acidez del 0,33 %. Por lo cual, se descartó que la presencia de jabones sea consecuencia de la acidez del aceite. Por lo tanto, se trabajó con una relación molar mayor 12:1, para asegurarse que el exceso de metanol desplace la reacción hacia la formación de FAME desfavoreciendo la reacción secundaria (indeseada) de saponificación. Nuevamente no se obtuvieron resultados favorables.

Otra hipótesis de la formación de jabones es la cantidad de humedad que pueda tener el aceite, lo que estaría favoreciendo la saponificación. Por lo tanto, se midió la humedad del aceite por el método Karl-Fischer y se obtuvo un valor de aproximadamente 3500 ppm (0,35%), el cual es considerablemente superior al recomendado (0,06%). Con lo mencionado anteriormente, se optó previamente por secar el aceite por 90 minutos a temperaturas suaves (90°C - 110°C), obteniéndose así un valor de humedad de 600 ppm de agua (0,06%). Además, se disminuyó la cantidad de catalizador a 1% en peso, ya que el aumento de NaOH también puede favorecer la saponificación. En resumen, las condiciones operativas seleccionadas fueron: relación molar metanol:aceite 12:1, 1% de



Figura 1. Balón de decantación con gran cantidad de jabones (líquido inferior blanco).

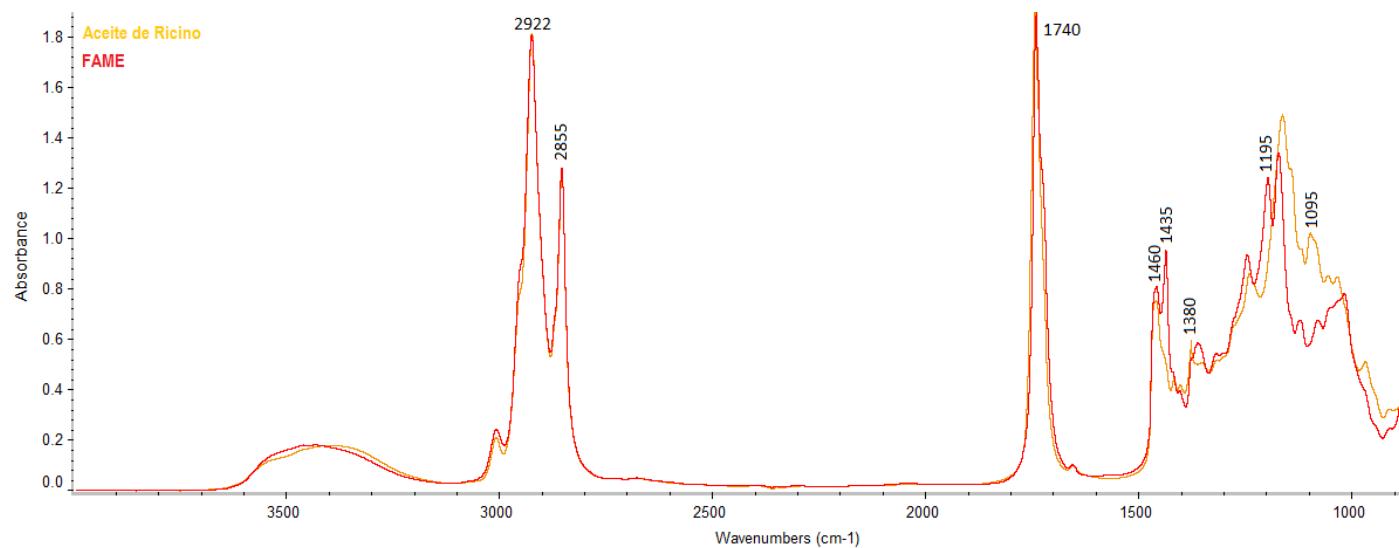


Figura 2. Balón decantador con fase liviana superior (FAME) y fase pesada inferior (Glicerol).

NaOH a 225 rpm, 60°C por 60 minutos y se puede obtener una mezcla, donde se puede apreciar la fase liviana (FAME) y la fase pesada (Glicerol) (Figura 2), con escaso contenido de jabón.

El espectro FTIR del aceite de ricino y su biodiesel se presenta en la Figura 3. La banda de absorción de aceite de ricino y FAME entre 3600-3100 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo (-OH) del alcohol o ácido carboxílico. Las bandas de alta intensidad a 2922 y 2855 cm<sup>-1</sup> en ambas muestras se atribuyó a las vibraciones de estiramiento del grupo metilo. Las vibraciones más fuertes detectadas a ~1740 cm<sup>-1</sup>, corresponden al grupo carbonilo C=O, que sugieren la presencia de ésteres en ambas muestras. La banda a ~1460 cm<sup>-1</sup> se atribuye al estiramiento de -C-H (alcano), también en ambas muestras.

De acuerdo con Rabelo y col. [11], la principal región espectral que permite la distinción química entre el aceite y su biodiesel resultante es 1500-900 cm<sup>-1</sup>, que se conoce como "región de huella digital". Las bandas características del aceite se encuentran en ~1095 cm<sup>-1</sup>, debido al estiramiento axial asimétrico del grupo O-CH<sub>2</sub>-C, y a ~1380 cm<sup>-1</sup>, estiramiento del grupo O-CH<sub>2</sub> correspondiente al mono, di y triglicérido. Las bandas características de FAME se ubican en ~1435 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la flexión asimétrica de -CH<sub>3</sub>, y a ~1195 cm<sup>-1</sup> debido al estiramiento O-CH<sub>3</sub>.



**Figura 3.** FTIR del aceite de ricino y el FAME resultante.

## Conclusión

Se logró sintetizar la arcilla pilareada con titanio Ti-PILC, pero por el momento no se ha caracterizado. Como se mencionó anteriormente, dicho catalizador será evaluado a futuro para las reacciones de epoxidación.

En el caso de la transesterificación, se controlaron diferentes variables en el proceso: la relación molar metanol:aceite, el % en peso de catalizador, la humedad del aceite, la velocidad de agitación, la temperatura y el tiempo de reacción. Por lo que se pudo observar, las variables más determinantes fueron la relación molar, la cantidad de catalizador y la humedad presente en el aceite. Como la velocidad de reacción viene determinada por el ataque de un nucleófilo, ya sea el ion alcóxido en la transesterificación o bien el hidróxido en la saponificación, es de suma importancia la utilización de reactivos anhidros para minimizar la presencia de agua permitiendo que el ataque del ion alcóxido sea el determinante en la velocidad de reacción, esto, sumado a un exceso de alcohol que desplaza el equilibrio hacia la formación de ésteres metflicos, permitió atenuar el efecto de la reacción de saponificación que no es reversible. Además, cabe mencionar, que Autores como Tomasevic y Siler-Marinkovic sugieren la utilización de 1 % en peso de catalizador siempre que se mantengan constantes los demás parámetros de reacción.

Según los resultados obtenidos del espectro de FTIR, podemos confirmar que se ha logrado sintetizar el FAME del aceite de ricino, dado que podemos observar los picos característicos del producto en cuestión.

## Referencias

- [1] Gil A., Korili S.A. y Vicente M.A. (2008). Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts, 50, 153-221. doi:10.1080/01614940802019
- [2] Climent M.J., Corma A. e Iborra S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. 16, 516-547. doi: 10.1039/C3GC41492B
- [3] da Costa Barbosa D., Serra T., Meneghetti S.M.P. y Meneghetti M.R. (2010). Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor oil and soybean oil. 89, 3791-3794. doi: 10.1016/j.fuel.2010.07.016
- [4] Sinadinovic-Fiser S., Jankovic M. y Borota O. (2012). Epoxidation of Castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. 62, 106-113. doi: 10.1016/j.cep.2012.08.005
- [5] Bhuiya M.M.K., Rasul M.G., Khan M.M.K., Ashwath N. y Azad A.K. (2016). Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel – Part 1: Selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 55, 1109-1128. doi: 10.1016/j.rser.2015.04.163
- [6] Onukwuli D.O., Emembolu L.N., Ude C.N., Aliozo S.O. y Menkiti M.C. (2017). Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. 26, 103-110. doi: 10.1016/j.ejpe.2016.02.001
- [7] Musa I.A. (2016). The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. 25, 21-31. doi: 10.1016/j.ejpe.2015.06.007
- [8] Elango R.K., Sathiasivan K., Muthukumaran C., Thangavelu V., Rajesh M. y Tamilarasan K. (2018). Transesterification of castor oil for biodiesel production: Process optimization and characterization. doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.039
- [9] Keera S.T., El Sabagh S.M. y Taman A.R. (2018). Castor oil biodiesel production and optimization. doi: 10.1016/j.ejpe.2018.02.007
- [10] Halder S., Dhawane S.H., Kumar T. y Halder G. (2015). Acid-catalyzed esterification of castor (*Ricinus communis*) oil: optimization through a central composite design approach. ISSN: 1759-7269. doi: 10.1080/17597269.2015.1078559
- [11] Rabelo S.N., Ferraz V.P., Oliveira L.S., Franca A.S. (2015). FTIR analysis for quantification of fatty acid methyl esters in biodiesel produced by microwave -assisted transesterification. International Journal of Environmental Science and Development. 6(12), 964-969. doi: 10.7763/IJESD.2015.V6.730

# Nanomateriales para la valorización de compuestos provenientes de fuentes renovables

## Nanomaterials for the recovery of compounds from renewable sources

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Viola, Belén Melisa**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)- Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (UTN-frc).  
violabelen@gmail.com

Director/es:

**Directora: Casuscelli, Sandra G.**

**Co-directoras: Cánepa, Analía L., Eimer, Griselda A.**

### Resumen

Se estudió la funcionalización del alcohol trans-2-hexen-1-ol proveniente de una fuente natural con el objetivo de obtener productos de mayor valor agregado mediante la aplicación de catálisis heterogénea. Para ello, se emplearon arcillas naturales procedentes de la provincia de San Juan, Argentina, que fueron modificadas químicamente con el fin de evaluar su actividad catalítica en la reacción de oxidación del alcohol trans-2-hexen-1-ol. Así, se les realizó un proceso de intercambio iónico y posterior pilareado con titanio. Se obtuvieron sólidos que fueron caracterizados por DRX e isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Para llevar a cabo la reacción, se empleó peróxido de hidrógeno como oxidante, acetonitrilo como solvente y la temperatura se mantuvo en 70 °C. Los resultados mostraron que al pilarear el sólido, la conversión del sustrato se incrementó y, a pesar de que la selectividad hacia el 2,3-epoxihexanol se favoreció, se obtuvieron altos rendimientos de reacción al 2-hexenal (12%). Luego se varió la relación sustrato/oxidante. Al usar una relación molar igual a 1, la selectividad al epóxido disminuyó favoreciéndose la formación del 2-hexenal y alcanzando un rendimiento de reacción cercano al 20%.

Palabras claves: Arcillas pilareadas, Oxidación, trans-2-hexen-1-ol.

### Abstract

The functionalization of trans-2-hexen-1-ol alcohol from a natural source was studied in order to obtain high value-added products through the application of heterogeneous catalysis. For this, natural clays from the province of San Juan, Argentina were used, which were chemically modified in order to evaluate their catalytic activity in the oxidation reaction of the trans-2-hexen-1-ol alcohol. Thus, an ion exchange process and subsequent pilareado with titanium were performed. Solids were obtained which were characterized by XRD and adsorption-desorption isotherms of N<sub>2</sub>. Hydrogen peroxide was used as oxidant, acetonitrile as solvent and the reaction temperature was maintained at 70 °C. The results showed that when the solid were pillared, the substrate conversion increased and although the selectivity towards 2,3-epoxyhexanol was favored, high reaction yields for 2-hexenal were obtained (12%). Then, the substrate/oxidant molar ratio was varied. When using a molar ratio equal to 1, it was found that epoxide selectivity decreased, favoring the formation of 2-hexenal with a yield close to 20%.

Keywords: Pillared clays, Oxidation, trans-2-hexen-1-ol.

## Introducción

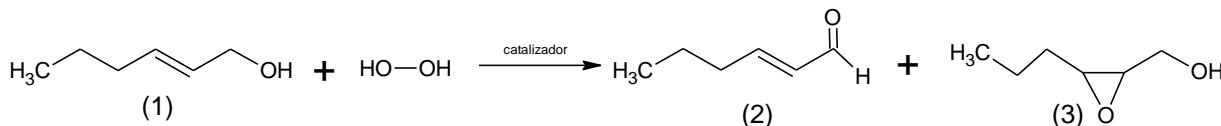
El (Z)-2-hexen-1-ol es un compuesto orgánico volátil que puede extraerse de la naturaleza al encontrarse presente en las plantas. Particularmente, se halla en abundancia en las hojas y en las bayas de las uvas y en menor proporción en arándanos [1]. La reacción de oxidación de este alcohol tiene importancia industrial ya que los productos obtenidos, sea por la oxidación del grupo alcohol, epoxidación de la olefina u oxidaciones sucesivas de los mismos, dan lugar a la formación de intermediarios de interés agroquímico, farmacéutico y para la industria química en general [2, 3].

Uno de los principales desafíos de la química contemporánea es el desarrollo de nuevas tecnologías alternativas que sean limpias, seguras y amigables con el medio ambiente. Muchos de esos objetivos se lograron mediante el empleo de catalizadores heterogéneos [4]. Así, la catálisis heterogénea ha contribuido al desarrollo de numerosos procesos de química fina, entre ellos, la oxidación selectiva de compuestos orgánicos mejorando el proceso de producción así como la eliminación de productos indeseables.

Las arcillas pilareadas son materiales cristalinos formados por silicatos estratificados que pueden presentar un arreglo tetraédrico y octaédrico de capas. Las montmorillonitas, con un arreglo formado por una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas, presentan cationes en su intercapa que pueden ser intercambiados por cationes o policationes voluminosos [5]. Si estos materiales son sometidos a un tratamiento térmico, esas especies policationicas se transforman en pilares rígidos y esto da como resultado la formación de sólidos con elevada área específica, alta porosidad, propiedades ácidas y buena estabilidad térmica. Los materiales así obtenidos, conocidos como arcillas pilareadas, ofrecen un amplio campo de aplicación en procesos catalíticos [6].

Por otro lado, además de emplear catalizadores naturales para oxidar moléculas orgánicas, es importante utilizar oxidantes ambientalmente amigables. El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) tiene ventajas por su valor económico, disponibilidad y por tener un alto contenido de oxígeno activo; además, sólo da agua y oxígeno como subproductos de reacción.

Si bien el plan de tesis asignado abarca múltiples nanomateriales y sustratos naturales, en este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la reacción de oxidación del alcohol trans-2-hexen-1-ol en fase líquida utilizando  $H_2O_2$  como oxidante y arcillas naturales como catalizadores (Esquema 1). De manera general, los epóxidos son utilizados como intermediarios estratégicos y particularmente 2-hexenal es empleado como fumigante natural y controlador de plagas [7-8].



Esquema 1. Productos obtenidos por la oxidación de trans-2-hexen-1-ol: (1) trans-2-hexen-1-ol, (2) 2-hexenal, (3) 2,3-epoxihexanol.

## Materiales y Métodos

### Síntesis de catalizadores

Para modificar químicamente las arcillas naturales, se realizó un proceso de intercambio iónico con el fin de intercambiar sus cationes por  $Na^+$ , obteniéndose la montmorillonita sódica denominada Na-mont. Posteriormente, se realizó el proceso de pilareado donde se adicionó gota a gota a 0,5 L de una suspensión de 8 g/L de Na-mont, la solución pilareante. Esta solución se preparó con  $Ti(OC_4H_9)_4$  (Fluka) y HCl 6 M en una relación molar  $H^+ / Ti = 2$ . La cantidad de solución pilareante agregada fue la necesaria para alcanzar una concentración final de 10 mmol de Ti/g de arcilla. Luego del agregado de esta solución, la suspensión se agitó por 12 h y la fracción sólida se separó por centrifugación. Posteriormente, el sólido se secó y calcinó a 450 °C durante 2 h, obteniéndose la denominada Ti-PILC.

### Caracterización fisicoquímica

Todos los materiales fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro D8 Advance BRUKER con radiación  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )  $2\theta$  entre 2° y 70°.

Para determinar el área específica y el volumen de poros y microporos, se efectuaron isotermas de absorción y desorción de  $N_2$  a -196 °C en un equipo Gemini V2.00 Micromeritics.

## Evaluación catalítica

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo en un reactor batch de vidrio de 10 mL de capacidad bajo agitación magnética vigorosa. Se empleó trans-2-hexen-1-ol como sustrato (Sigma Aldrich 98%), peróxido de hidrógeno como oxidante (30% p/p, Cicarelli) y acetonitrilo como solvente (Sintorgan 99,5%). A su vez, se trabajó con una relación molar solvente/sustrato igual a 10 y la cantidad de catalizador empleada fue 0,063g.

El reactor fue sumergido en un baño termostatizado a 70 °C conectado a un condensador de reflujo. Para evitar la evaporación de la mezcla de reacción se empleó un septum de silicona ubicado en la boca lateral del reactor. Sin apertura del mismo, a través de la boca lateral, se extrajeron muestras a distintos tiempos de reacción, considerando como tiempo cero a la muestra extraída previa a la adición del catalizador en el medio de reacción. Cada muestra fue filtrada y analizada mediante cromatografía gaseosa empleando un cromatógrafo AGILENT 7820 A equipado con una columna HP-1 (30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro) y un detector FID. El porcentaje de cada componente en las muestras de reacción fue calculado usando el método de normalización de área empleando factores de respuesta. Además, las muestras fueron analizadas por CG-masa en un cromatógrafo gaseoso con doble detector de masas (TRIPLE CUADRUPOL) GC-MS/MS Thermo Scientific modelo TSQ 8000 EVO, equipado con inyector automático.

La conversión del alcohol, las selectividades y rendimientos para cada producto obtenido, fueron calculados mediante las ecuaciones 1, 2 y 3 respectivamente:

$$\text{Conversión (\%)} = 100 * \frac{\text{mmoles de productos oxidados}}{\text{mmoles iniciales de reactivo}} \quad (1)$$

$$\text{Selectividad (\%)} = 100 * \frac{\text{mmoles de producto deseado}}{\text{mmoles totales de productos}} \quad (2)$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = 100 * \frac{\text{mmoles de producto}}{\text{mmoles iniciales de reactivo}} \quad (3)$$

## Resultados

### Caracterización fisicoquímica

. En la Figura 1 se observa el patrón de DRX a bajo ángulo, comprendido entre 0° y 25°. Con los picos característicos de cada estructura analizada y mediante el empleo de la Ley de Bragg, se calcularon los espaciamientos basales de los sólidos analizados (Tabla 1). Como puede observarse en la tabla, al incorporarse el titanio en la matriz arcillosa, se produce un incremento en el espaciamiento basal respecto de la montmorillonita sódica. Esto se debe a que las especies policationicas incorporadas en la estructura expanden las capas de las arcillas. En la Figura 2 se presentan los patrones de difracción a alto ángulo (entre 24° y 70°) donde puede apreciarse que las arcillas presentan un pico en 26,7° que se atribuye al SiO<sub>2</sub> (cuarzo). La intensidad de este pico disminuye notablemente luego del proceso de pilareado [9]. A su vez, un nuevo pico se observa en la arcilla pilareada que puede atribuirse al TiO<sub>2</sub> formado en su fase anatasa (2θ ≈ 25,2°).

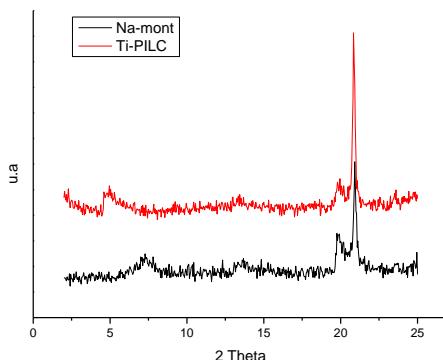


Figura 1. Espectros de DRX a bajo ángulo.

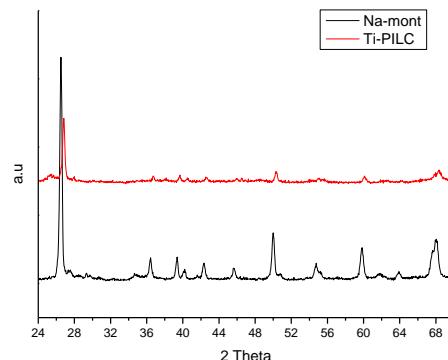


Figura 2. Espectros de DRX a alto ángulo.

**Tabla 1:** Propiedades texturales de los catalizadores preparados.

Catalizador	$d_{001}$ Å	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	$V_{tpb}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	$V_{ppc}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>
Na-mont	12,27	31	0,055	0,004
Ti-PILC	17,00	105	0,131	0,003

<sup>a</sup> Área específica calculada por las isotermas de adsorción de nitrógeno utilizando la ecuación de BET.<sup>b</sup> Volumen total de poros calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno.<sup>c</sup> Volumen de microporos calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno

Por otra parte, los resultados obtenidos a partir de las isotermas de absorción-desorción de N<sub>2</sub> muestran que tanto la superficie específica como la porosidad de Ti-PILC son superiores a las del material de partida (Na-mont). Este hecho refleja la formación de los pilares que expanden las capas de las arcillas.

#### Evaluación catalítica

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos luego de 5 h de reacción para la arcilla sódica y la arcilla pilareada. Al utilizar la arcilla sódica se logró una conversión de trans-2-hexen-1-ol de 4,22% que luego pudo incrementarse a 17,51% al aplicar el segundo material estudiado. Con estos resultados puede visualizarse la mejora en la actividad catalítica generada por la presencia del pilar de titanio en la estructura.

Los productos de reacción identificados fueron 2,3-epoxihexanol y 2-hexenal, cuyo mecanismo de reacción está bajo estudio.

**Tabla 2:** Oxidación catalítica de trans-2-hexen-1-ol a 5 h de reacción.

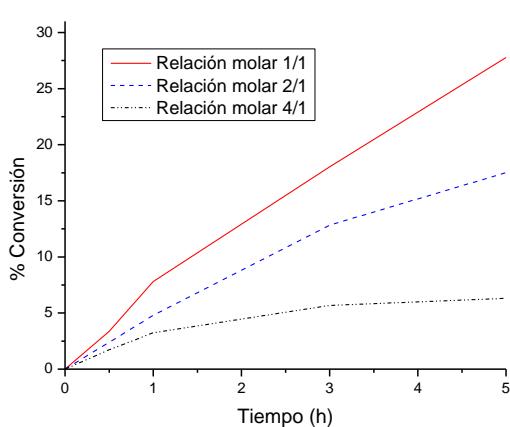
Catalizador	Conversión de alcohol (% molar)	Selectividad (%)		Rendimiento (%)	
		Epóxido	Aldehído	Epóxido	Aldehído
Na-mont <sup>a</sup>	4,22	9,33	90,67	0,39	3,83
Ti-PILC <sup>a</sup>	17,51	27,77	72,23	4,86	12,65

<sup>a</sup> Reacciones realizadas empleando una relación molar de trans-2-hexen-1-ol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2.

Posteriormente, se evaluó el efecto de la concentración de oxidante en la conversión. Para ello, se trabajó con la Ti-PILC siendo ésta la que presentó las mayores conversiones y rendimientos de reacción. Para llevar adelante este análisis, se modificaron las relaciones molares de sustrato/oxidante. En la Tabla 3 se indican los resultados obtenidos.

**Tabla 3:** Oxidación catalítica de trans-2-hexen-1-ol a 5 h de reacción empleando Ti-PILC.

Relaciones molares alcohol/oxidante	Conversión de alcohol (% molar)	Selectividad (%)		Rendimiento (%)	
		Epóxido	Aldehído	Epóxido	Aldehído
4/1	6,32	42,14	57,86	2,66	3,66
2/1	17,51	27,77	72,23	4,86	12,64
1/1	27,28	26,82	73,18	7,45	20,33



Como puede observarse, al incrementarse la concentración de oxidante en el medio de reacción, también se incrementa la conversión del trans-2-hexen-1-ol y la selectividad hacia el aldehído 2-hexenal. Asimismo, se logra mejorar el rendimiento de la reacción alcanzando su máximo valor de 20,33% para una relación molar 1/1. En la Figura 3 se presenta la conversión del alcohol en función del tiempo para las tres relaciones molares estudiadas. En dicha figura puede observarse que la conversión para la relación 1/1 es siempre superior a las otras dos analizadas, dando cuenta de la mejor actividad catalítica obtenida bajo estas condiciones operativas.

Figura 3. Conversión en función del tiempo.

## Conclusión

Se logró caracterizar y pilarear una arcilla sódica empleando titanio. La actividad catalítica de las arcillas fue evaluada en la oxidación del trans-2-hexen-1-ol con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se obtuvo una buena conversión del alcohol con una elevada selectividad al 2-hexenal con la arcilla pilareada (Ti-PILC). Finalmente, aplicando una relación molar 1:1 de sustrato/oxidante se favoreció la conversión del alcohol, incrementándose la selectividad hacia el aldehído. Así, se logró obtener un rendimiento de reacción superior al 20%.

## Referencias

- [1] Watkins P., Wijesundera C. (2006). Application of zNose trade mark for the analysis of selected grape aroma compounds. *Talanta*, 70, 595-601. doi: 10.1016/j.talanta.2006.01.032.
- [2] Lutz J. T. Jr., Kirk-Othmer, M. Grayson, D. Eckroth, G. J. Bushey, C. I. Eastman, A. Klingsberg, L. Spiro. (1980). *Encyclopedia of Chemical Technology*, 9, 251–266.
- [3] Sienel G., Rieth R., Rowbottom K. T., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Epoxides, John Wiley&Sons, 2008.
- [4] A. Wróblewska, J. Wajzberg, A. Fajdek, E. Milchert; J. Hazard. Mater. 163 (2009) 1303–1309.
- [5] R. S. Varma. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. (2002). *Tetrahedron*, 58, 1235-1255.
- [6] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel. (2010). Catalytic epoxidation of allylic alcohol (E)-2-Hexen-1-ol over vanadium supported on unsulfated and sulfated titanium pillared montmorillonite catalysts: Effect of sulfate groups and vanadium loading. *Applied Clay Science*, 48, 171–178.
- [7] Fiorella Neri, Marta Mari, Anna Maria Menniti, Stefano Brigati, Paolo Bertolini. (2006). Control of Penicillium expansum in pears and apples by trans-2-hexenal vapours. *Postharvest Biology and Technology*, 41, 101-108. 10.1016/j.postharvbio.2006.02.005
- [8] Weibin M., Luling Z., Yanli X. Inhibitory effect of (E)-2-hexenal as a potential natural fumigant on Aspergillus flavus in stored peanut seeds. *Industrial Crops & Products*, 107, 206–210. 10.1016/j.indcrop.2017.05.051.
- [9] J. Chen, X. Liu, G. Li, X. Nie, T. An, S. Zhang, H. Zhao. (2011). Synthesis and characterization of novel SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> co-pillared montmorillonite composite for adsorption and photocatalytic degradation of hydrophobic organic pollutants in water. *Catalysis Today*, 164, 364–369. 10.1016/j.cattod.2010.11.014.

# Nanoarcillas sintéticas para ser empleadas en la valorización de glicerol a carbonato de glicerilo

## Synthetic nano-clays to be used in the valorization of glycerol to glycerol carbonate

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Dalma Sofía Argüello**

Centro de Investigación y Tecnología química -CONICET- Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba  
[darguello@frc.utn.edu.ar](mailto:darguello@frc.utn.edu.ar)

Director/es: **Mónica Crivello.** Codirector/es: **Griselda Eimer y Nancy Bálsamo.**

### Resumen

El biodiesel se considera una alternativa verde para reducir las emisiones de carbono. Su producción está acompañada de un 10% en peso de glicerol como subproducto, por lo que resulta factible que pueda ser utilizado como materia prima renovable para favorecer económicamente el proceso. La conversión catalítica de glicerol hacia productos de mayor valor agregado, como el carbonato de glicerilo es una opción atractiva porque es una sustancia considerada como un sustituto verde de importantes compuestos derivados del petróleo como carbonato de etileno o carbonato de propileno. Además, presenta numerosas aplicaciones como disolvente polar de alto punto de ebullición, agente humectante para arcillas cosméticas y como disolvente para activos medicinales y productos de cuidado personal, etc. Una alternativa sustentable para producirlo es la transesterificación entre el glicerol y un alquil carbonato empleando catalizadores sólidos, en condiciones suaves de proceso. Dentro de los materiales asequibles para ser utilizados como catalizadores heterogéneos surgen los óxidos mixtos derivados de las nanoarcillas aniónicas sintéticas. Estos materiales presentan gran interés por la posibilidad de nano-diseño a medida, control de accesibilidad a sitios activos y muy bajo costo de síntesis. En este plan de tesis se sintetizarán arcillas aniónicas de Mg y Al, modificadas con Li, Cs, Ni, Zn, Cu, etc., con el fin de aumentar su actividad y selectividad para ser empleados en la valorización de glicerol para obtener carbonato de glicerilo, empleando procesos amigables con el medio ambiente.

Palabras claves: Glicerol, Carbonato de glicerol, Catálisis heterogénea, Óxidos mixtos.

### Abstract

The use of biodiesel is an environmentally friendly alternative to reduce carbon emissions. The production of biodiesel occurs with 10% w/w of glycerol as a byproduct, so it is desirable that it can be used as a renewable raw material to economically favor the process. The catalytic conversion of glycerol to products with higher added value, such as glycercyl carbonate, is an attractive option. It is considered as a green substitute for important petroleum-derived compounds such as ethylene carbonate or propylene carbonate. In addition, it has many applications such as high boiling polar solvent, moisturizing agent for cosmetic clays and as a solvent for medicinal assets and personal care products, etc. A sustainable way to produce glycerol carbonate is the transesterification between the glycerol and an alkyl carbonate through solid catalysts in smooth process conditions. Among the materials available to be used as heterogeneous catalysts, the mixed oxides derived from synthetic anionic nano-clays arise. These materials have the possibility of custom nano-design, access control to active sites and very low cost of synthesis. In this thesis plan anionic clays of Mg and Al, modified with Li, Cs, Ni, Zn, Cu, etc., will be synthesized in order to increase their activity and selectivity to the valorization of glycerol to obtain glycerol carbonate through a friendly environment process.

Keywords: Glycerol, Glycerol carbonate, Heterogeneous catalysis, Mixed oxides.

## Introducción

La utilización de biodiesel es considerada una alternativa verde para reducir las emisiones de carbono. La producción de este biocombustible es acompañada por un 10% P/P de glicerol como subproducto, que debe ser reutilizado como materia prima renovable para favorecer económicamente el proceso (U.S. Energy Information Administration, 2018). Desde las últimas décadas, del total del glicerol producido, más del 60% proviene de la industria del biodiesel (Ganapati y Payal, 2014). La producción de este biocombustible sigue aumentando y/o al menos buscando mejorar la eficiencia de los procesos (López, 2018). Por lo tanto, el aumento de la demanda de biodiesel continuará suministrando glicerol en abundancia, que ha vuelto indispensable la búsqueda de nuevas vías de valorización y de aplicación y es aún materia pendiente a nivel tanto científico como industrial.

La conversión catalítica de glicerol se ha investigado hacia productos de mayor valor agregado, tales como monoglicéridos (Bálsamo y col., 2017; Bálsamo y col., 2018), acroleína (Corma y col., 2005), ácido glicérico y carbonato de glicerilo (CG), entre otros. El CG es una opción muy atractiva para la valorización debido a que se trata de una sustancia química relativamente nueva en el mercado y es considerada un sustituto verde de importantes compuestos derivados del petróleo como carbonato de etileno o carbonato de propileno. Además, es disolvente polar de alto punto de ebullición, intermediario de síntesis orgánica y en la síntesis de policarbonatos, poliuretanos, polímeros, etc. Debido a su baja toxicidad, índice de evaporación e inflamabilidad y a su capacidad de hidratación, se lo emplea como agente humectante para arcillas cosméticas y como disolvente para activos medicinales y productos de cuidado personal.

Mizuno y col (2010) informaron la síntesis enzimática de CG a partir de glicerol y carbonato de dimetilo con un 74 % de conversión y una selectividad de 80,3 % pero el proceso todavía resulta demasiado costoso. Algunos autores reportan la síntesis de CG a partir de glicerol y urea con liberación de gas de amoníaco empleando altas temperaturas (Sun y col., 2014; Wang y col., 2018), o utilizando catalizadores como hidrotalcita y compuestos tipo hidrotalcita (Manikandan y col., 2018; Algoufi, 2017; Parameswaram y col., 2018). Sin embargo, el uso de urea requiere trabajar a presión reducida con el fin de separar el gas amoníaco y para evitar la formación de productos secundarios indeseables, tal como el ácido isociánico y biuret. El método más utilizado para obtener el CG es la transesterificación entre glicerol y fosgeno, compuesto tóxico. En contraposición, la alternativa más prometedora es la transesterificación entre glicerol y alquil carbonatos debido a que las condiciones del proceso son más favorables con el medio ambiente (Álvarez, 2013). Recientemente, se han empleado óxidos mixtos de Al-Mg dopado con diferentes cationes logrando una importante actividad cuando se incorporó Ni (Liu y col., 2014). Mientras que Simanjuntak y col. (2013) emplearon óxidos mixtos de La-Mg para la reacción.

De los antecedentes reportados, entre los materiales viables para ser utilizados como catalizadores heterogéneos, se encuentran las nanoarcillas aniónicas sintéticas tales como las hidrotalcitas, los hidróxidos dobles laminares y sus óxidos mixtos provenientes del proceso de descomposición térmica. Estos materiales poseen estructura laminar; cuando su composición es solo Mg y Al, se los denomina hidrotalcitas. La fórmula general de estos materiales es:  $[M^{2+}(1-x) M^{3+}x(OH)_2]^{x+} [A^{n-x/n} mH_2O]^{x-}$ , donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes de metales mono, di, tri y tetravalentes, tales como: Li, Mg, Cu, Fe, Co, Al, Zn, etc., mientras que A representa el anión compensador de cargas, generalmente carbonato, que junto con "m" moléculas de agua se ubican en el espacio interlaminar; x puede variar entre 0,17 y 0,33, dependiendo de la combinación de metales di y trivalentes. Las propiedades de los HDL están fuertemente influenciadas por la composición y naturaleza de los aniones y cationes.

Por descomposición térmica de los HDL se obtienen óxidos metálicos mixtos (OMM). Estos materiales presentan alta área superficial, estabilidad térmica y dispersión homogénea de la fase activa, de allí la importancia de sintetizarlos desde los HDL como precursores. La incorporación de un tercer metal en la estructura de los HDL puede modificar su comportamiento catalítico tanto en la actividad como en la selectividad. Los OMM alcanzan una composición homogénea a escala molecular y muestran un comportamiento particular comparado con los óxidos metálicos puros, debido a la combinación de distintas fases en la red molecular. Es por ello que pueden presentar coexistencia de diferentes composiciones de fases entre el "bulk" y la superficie, como así también distintos tipos de terminaciones con diferentes funciones en superficie como M-OH, M=O, M-O-M. Todo lo mencionado anteriormente hace que su comportamiento catalítico varíe. De allí la importancia de diseñar un material con propiedades específicas tanto en composición como características ácidas, básicas o redox que favorezcan su utilización como catalizadores en las reacciones de transesterificación.

## Metodología

Se sintetizaron HDL por el método de coprecipitación directa que consistió en la adición por goteo de dos soluciones preparadas, una a partir de nitratos de Mg, Al y el tercer metal a incorporar y la otra de  $Na_2CO_3$  para conseguir, por precipitación simultánea, la estructura de los hidróxidos dobles laminationes. El medio propicio para la precipitación debe ser básico y se logra mediante una solución de NaOH que se adiciona lentamente, manteniendo el pH constante en un valor de  $10 \pm 0,2$ . Una vez terminado el goteo, para garantizar la formación de la estructura se mantuvo en agitación continua por 4 h y luego la etapa de envejecimiento durante 18 h. El sólido formado se separó por filtración

al vacío y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un valor de pH = 7, con el propósito de extraer todos los iones que no forman parte de la estructura. Finalmente, para eliminar la mayor cantidad de agua, se lo seca en estufa a 90 °C. Para obtener los OMM se calcinaron los HDL a 450°C por 9 h. Los porcentajes molares de Cu, Zn o Ni incorporado fueron de 15 ,20 y 25% con respecto a los moles de Mg en el material, manteniendo una relación catiónica molar,  $(Mg^{2+} + M^{2+})/Al^{3+}$ , constante e igual a 3. Los materiales se denominaron según la composición de los metales y el contenido del tercer metal incorporado, por ejemplo: Cu25MgAl.

Los materiales fueron caracterizados fisicoquímicamente por: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de emisión atómica (AES), adsorción de N<sub>2</sub> para determinar área superficial por el método BET. Para determinar la basicidad de los materiales se utilizó desorción a temperatura programada (DTP) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

La reacción para la evaluación catalítica de los materiales se lleva a cabo en un reactor batch. Los reactivos carbonato de dimetilo y glicerol se mezclaron en una relación molar constante de 3:1. Una vez que la mezcla de reactivos en agitación alcanzó los 70°C se añadió el catalizador (5% en peso con respecto a la masa de glicerol). Actualmente se está procediendo a la identificación y cuantificación por CG y CG-EM.

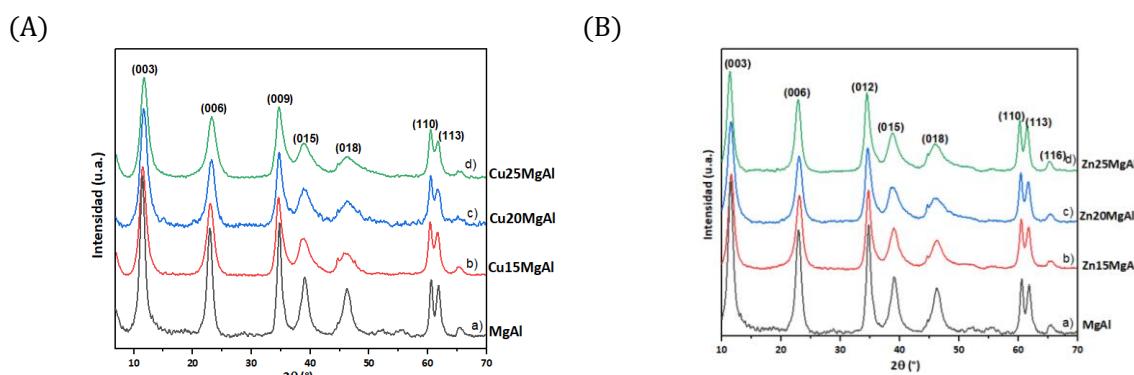
## Resultados

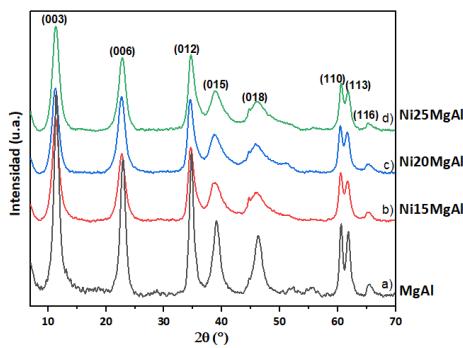
En la Figura 1 se muestran los difractogramas de los HDL sintetizados por coprecipitación. Los mismos presentan la estructura característica de la fase Hidrotalcita (PCPDFWIN 70-2151) independientemente del metal incorporado. Las difracciones correspondientes a  $2\theta = 11,62^\circ$  y  $23,38^\circ$  corresponden a los planos (003) y (006) característicos de dicha fase y su intensidad es relativa al grado de cristalinidad del material. Al comparar los difractogramas se puede observar que las diferencias más marcadas se presentan con respecto a la cristalinidad. Así, la muestra sin un tercer metal incorporado, MgAl, presentó las mayores intensidades mientras que el resto de las muestras un ensanchamiento de los picos.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros de celda para los HDL; dichos parámetros se calculan mediante las reflexiones (003) y (110), utilizando las ecuaciones  $c = 3d_{003}$  y  $a = 2d_{110}$ ; donde, "c" indica el espaciamiento basal y "a" es el promedio de la distancia catión-catión de la estructura laminar. Al analizar los valores alcanzados tanto del parámetro "c" como del "a", se observa que no existen diferencias considerables en dichos valores, independientemente de los cationes utilizados que podría atribuirse a la semejanza en el tamaño iónico de los mismos.

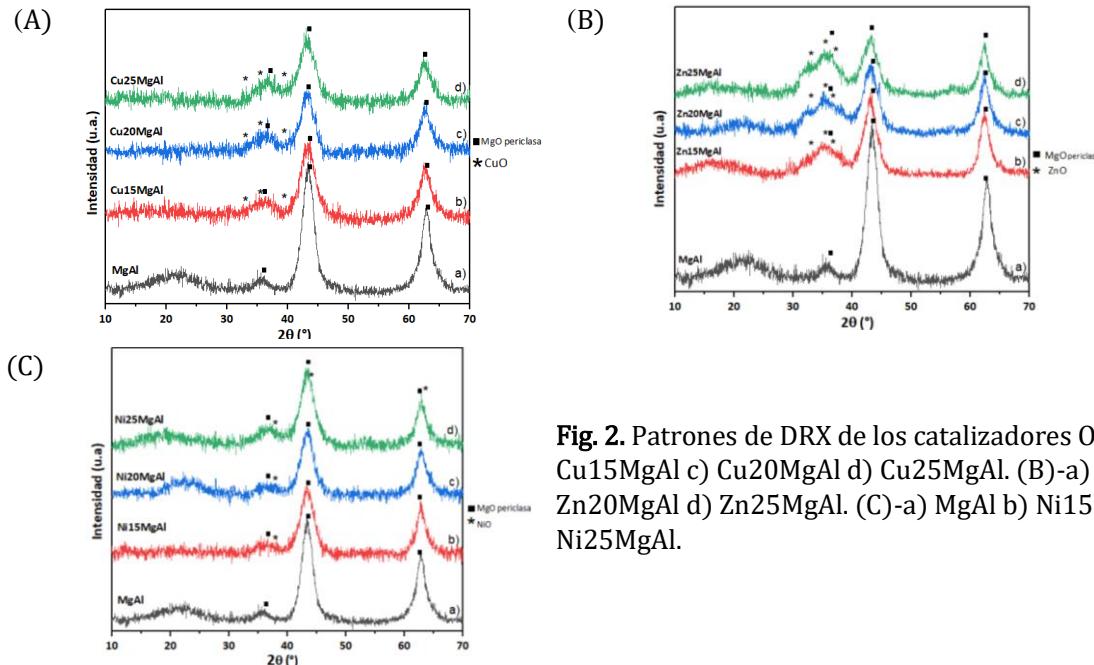
Las muestras calcinadas se analizaron por DRX para estudiar los óxidos formados. En la Figura 2 se muestran los DRX de los OMM con el tercer metal incorporado, conjuntamente con el patrón de difracción del óxido mixto de Mg-Al. En los difractogramas se observa claramente la desintegración de la estructura de capas y la formación de óxidos debido al tratamiento térmico; los planos de reflexión basal (003) y (006) desaparecen debido a la ruptura de la estructura laminar y el desprendimiento de H<sub>2</sub>O conjuntamente con los aniones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en forma de CO<sub>2</sub>. Detectándose la fase periclase del MgO para los valores de  $2\theta = 43.2^\circ$  y  $62.3^\circ$  (JCPDS 78-0430). Además, la ausencia de picos intensos característicos de los óxidos de Cu, Ni y Zn en todos los patrones sugiere la presencia de pequeñas partículas dispersas homogéneamente en la superficie de la matriz de óxidos de Mg y Al. Una reflexión débil y un ensanchamiento del pico a  $2\theta=35.5^\circ$  se puede atribuir a las fases de CuO, NiO y ZnO.

En la Tabla 2 se muestran los valores de áreas superficiales de los HDL y los OMM obtenidos por el método de coprecipitación para todas las familias de los metales incorporados con distinto contenido. Se observa que, en todos los casos, el área de los óxidos fue superior a la de los HDL del cual provenían. Esto es debido a la destrucción de las capas de brúctita junto con la eliminación de los aniones carbonatos del espacio interlaminar. El anión carbonato se libera en forma de dióxido de carbono promoviendo poros o pequeños canales en el sólido, lo que aumenta el área superficial. Las áreas de los OMM, con el tercer metal incorporado por coprecipitación no cambian en gran medida respecto del área del OMM de Mg-Al. En cuanto a la composición de las muestras se observó que los datos experimentales se ajustaron en gran medida a los teóricos.





**Fig. 1.** Patrones de DRX de los precursores HDL: (A)-a) MgAl b) Cu15MgAl c) Cu20MgAl d) Cu25MgAl. (B)-a) MgAl b) Zn15MgAl c) Zn20MgAl d) Zn25MgAl. (C)-a) MgAl b) Ni15MgAl c) Ni20MgAl d) Ni25MgAl.



**Fig. 2.** Patrones de DRX de los catalizadores OMM. (A)-a) MgAl b) Cu15MgAl c) Cu20MgAl d) Cu25MgAl. (B)-a) MgAl b) Zn15MgAl c) Zn20MgAl d) Zn25MgAl. (C)-a) MgAl b) Ni15MgA c) Ni20MgAl d) Ni25MgAl.

**Tabla 1:** Parámetros de celda “c” y “a” para los HDL.

HDL	d(003) [Å]	c = 3d(003) [Å]	a = 2d(110) [Å]
MgAl	7,75	23,25	3,055
Cu15MgAl	7,68	23,05	3,066
Cu20MgAl	7,54	22,62	3,059
Cu25MgAl	7,56	22,68	3,063
Zn15MgAl	7,62	22,87	3,058
Zn20MgAl	7,64	22,92	3,063
Zn25MgAl	7,81	23,44	3,072
Ni15MgAl	7,85	23,54	3,062
Ni20MgAl	7,88	23,65	3,063
Ni25MgAl	7,81	23,43	3,057

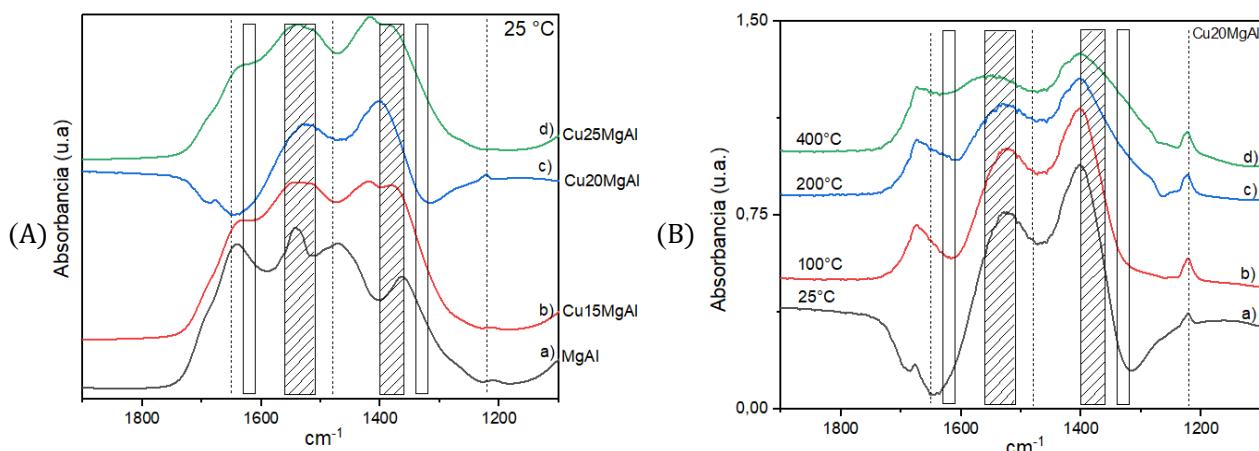
**Tabla 2.** Propiedades estructurales y de composición de los materiales

Muestras	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		Relación molar (Mg <sup>2+</sup> + M <sup>2+</sup> ) / Al <sup>3+</sup>		% moles M <sup>2+</sup>	
	HDL	OMM	Teórica	AES	Teóricos	AES
MgAl	110	253	3,00	2,98	--	--
Cu15MgAl	120	248	3,00	3,04	15,00	15,25
Cu20MgAl	133	241	3,00	3,11	20,00	20,35
Cu25MgAl	118	233	3,00	2,97	25,00	24,87
Zn15MgAl	119	247	3,00	2,96	15,00	14,23
Zn20MgAl	133	250	3,00	3,04	20,00	20,26
Zn25MgAl	125	250	3,00	3,02	25,00	25,82
Ni15MgAl	118	241	3,00	3,06	15,00	15,46
Ni20MgAl	133	223	3,00	3,13	20,00	20,51
Ni25MgAl	141	214	3,00	2,99	25,00	23,90

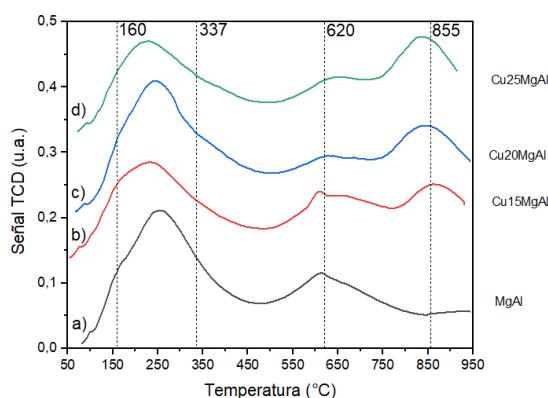
La molécula de CO<sub>2</sub> es una de las más usadas para caracterizar las superficies básicas mediante espectroscopía de absorción por infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) o desorción a temperatura programada (DTP). Ambas técnicas pueden ser complementarias para obtener información sobre la cantidad de sitios básicos y su intensidad. La adsorción de CO<sub>2</sub> como molécula sonda seguida por espectroscopía FTIR in situ permite el análisis de las propiedades básicas de los materiales porque se trata de una molécula ácida que se adsorbe específicamente en centros básicos de óxidos metálicos, pudiéndose formar varios tipos de especies: sobre los grupos OH<sup>-</sup> se forma la especie bicarbonato (sitio básico débil) con presencia a longitudes de onda 1220 cm<sup>-1</sup>, 1480 cm<sup>-1</sup> y 1650 cm<sup>-1</sup>; sobre aniones O<sup>2-</sup>: se forman distintas especies carbonato, en función de la participación del metal vecino, adsorbidas como unidentado (sitio de fuerza media) a longitud de onda de 1360-1400 cm<sup>-1</sup> y 1510-1560 cm<sup>-1</sup> y bidentado o puente (sitio básico fuerte) que presenta bandas a 1320-1340 cm<sup>-1</sup> y 1610-1630 cm<sup>-1</sup>. En la Figura 3-(A) se muestran los espectros de las muestras con Cu incorporado en distinto contenido a la misma temperatura, se pudo identificar y comparar la presencia de sitios básicos de diferente intensidad.

En la Figura 3-(B) se muestran los espectros infrarrojos de CO<sub>2</sub> adsorbido en Cu20MgAl al aumentar las temperaturas de evacuación. Donde se observa la persistencia de sitios básicos fuertes atribuidos al mayor contenido de Cu.

En cuanto a la identificación de los sitios básicos por desorción a temperatura programada de la molécula sonda de CO<sub>2</sub>, se procedió al análisis de la familia de los OMM con Cu incorporado como tercer metal para diferentes contenidos. La Figura 4 muestra los perfiles de desorción de CO<sub>2</sub>, para las muestras calcinadas con Cu incorporado. tal como reportara Manikandan, se observa como tendencia un aumento en la densidad de los sitios fuertes a medida que incrementa el contenido de Cu.



**Fig.3.** (A) Espectros de FT-IR de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente de: a) MgAl, b) Cu15MgAl, c) Cu20MgAl y d) Cu25MgAl. B) Espectros obtenidos de la desorción a temperatura programada a: (a) 25°C b) 100°C c) 300°C y d) 400°C.



**Fig.4.** Perfiles de DTP-CO<sub>2</sub> de a) MgAl, b) Cu15MgAl, c) Cu20MgAl y d) Cu25MgAl de los OMM.

## Conclusiones

En función del grado de avance alcanzado en el plan de tesis, se puede concluir que:

Se pudieron sintetizar materiales tipo hidrotalcita por el método de coprecipitación con distintas cargas de Cu, Zn o Ni atribuido a la semejanza en el tamaño de los radios iónicos y se detectó la fase hidrotalcita en todas las muestras.

El tratamiento térmico generó la formación de MgO en fase periclase, conjuntamente con óxidos de los metales de incorporados, aunque los picos característicos de estos últimos no fueron evidentes atribuyendo a la buena dispersión de los mismos. Se comprobó la presencia de los metales incorporados en forma de óxidos por espectrometría de emisión atómica.

Las áreas superficiales aumentaron considerablemente en los óxidos metálicos mixtos con respecto a sus precursores mediante la descomposición térmica.

Todos los materiales presentaron propiedades básicas. La basicidad de los materiales con distintas cargas de Cu incorporado, incrementó en sitios fuertes posiblemente activos con el aumento del contenido de Cu.

## Referencias

- Algoufi, Y. T., Akpan, U. G., Kabir, G., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Upgrading of glycerol from biodiesel synthesis with dimethyl carbonate on reusable Sr-Al mixed oxide catalysts. *Energy Conversion and Management*, 138, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.078>
- Álvarez, M. G., Frey, A. M., Bitter, J. H., Segarra, A. M., de Jong, K. P., & Medina, F. (2013). On the role of the activation procedure of supported hydrotalcites for base catalyzed reactions: Glycerol to glycerol carbonate and self-condensation of acetone. *Applied Catalysis B: Environmental*. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.011>
- Bálsamo, N., Mendieta, S., Heredia, A., & Crivello, M. (2019). Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product. *Molecular Catalysis*, (November 2018), 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.01.010>
- Bálsamo, N. F., Sapag, K., Oliva, M. I., Pecchi, G. A., Eimer, G. A., & Crivello, M. E. (2017). Mixed oxides tuned with alkaline metals to improve glycerolysis for sustainable biodiesel production. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.005>
- Corma, A., Hamid, S. B. A., Iborra, S., & Velty, A. (2005). Lewis and Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.06.023>
- Liu, P., Derchi, M., & Hensen, E. J. M. (2014). Promotional effect of transition metal doping on the basicity and activity of calcined hydrotalcite catalysts for glycerol carbonate synthesis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144(1), 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.010>
- López, 2018. Disponible en línea: [www.cronista.com/economiapolitica/Europa-oficializa-el-acuerdo-para-elingreso-del-biodiesel-argentino-20190212-0016.html](http://www.cronista.com/economiapolitica/Europa-oficializa-el-acuerdo-para-elingreso-del-biodiesel-argentino-20190212-0016.html) (acceso 24/06/18).
- Manikandan M., Prabu M., Ashok S. K., Sangeetha P., Vijayaraghavan, R. (2018). Tuning the basicity of Cu-based mixed oxide catalysts towards the efficient conversion of glycerol to glycerol carbonate. *Molecular Catalysis*, 460(September), 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.002>
- Mizuno, T., Nakai, T., & Mihara, M. (2010). Facile synthesis of glycerol carbonate from glycerol using selenium-catalyzed carbonylation with carbon monoxide. *Heteroatom Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/hc.20640>
- Parameswaram, G., Rao, P. S. N., Srivani, A., Rao, G. N., & Lingaiah, N. (2018). Magnesia-ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate. *Molecular Catalysis*, 451, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.006>
- Simanjuntak, F. S. H., Widjaya, V. T., Kim, C. S., Ahn, B. S., Kim, Y. J., & Lee, H. (2013). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate using magnesium-lanthanum mixed oxide catalyst. *Chemical Engineering Science*, 94, 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.070>
- Sun, Y., Tong, X., Wu, Z., Liu, J., Yan, Y., & Xue, S. (2014). A Sustainable Preparation of Glycerol Carbonate from Glycerol and Urea Catalyzed by Hydrotalcite-Like Solid Catalysts. *Energy Technology*, 2(3), 263–268. <https://doi.org/10.1002/ente.201300135>
- U.S. Energy Information Administration, 2018. Disponible en línea: [www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/](http://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/) (acceso 24/06/18).
- Wang, D., Zhang, X., Cong, X., Liu, S., & Zhou, D. (2018). Influence of Zr on the performance of Mg-Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for the synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol. *Applied Catalysis A: General*, 555(January), 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.009>
- Yadav, G. D., & Chandan, P. A. (2014). A green process for glycerol valorization to glycerol carbonate over heterogeneous hydrotalcite catalyst. *Catalysis Today*, 237, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.043>



# Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de MOF UiO-66 en la esterificación de ácido levulínico

## Synthesis, characterization and catalytic evaluation of MOF UiO-66 in the esterification of levulinic acid

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Daiana Antonella, Bravo Fuchineco**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ) / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) / Universidad Tecnológica Nacional- Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina - Edificio de Laboratorios 1º Piso, 5000, Córdoba, Argentina.

[dbravo@frc.utn.edu.ar](mailto:dbravo@frc.utn.edu.ar)

Director/es:

**Directora: Mónica Elsie, Crivello**

**Co-directora Tesis: Angélica Constanza, Heredia**

**Co-director Beca: Enrique, Rodríguez Castellón**

### Resumen

El estudio de los compuestos metal-orgánicos MOFs ha experimentado un rápido crecimiento en las últimas dos décadas debido a sus interesantes propiedades: flexibilidad en el diseño y funcionalización de sus poros, elevada superficie específica y síntesis menos complejas. Dentro de esta gran familia de materiales, los que contienen Zr como metal activo, rodeado por ligandos de ácido tereftalico (UiO-66) son buenos catalizadores y estables para la esterificación de ácido levulínico con etanol, con actividades comparables a otros catalizadores ácidos sólidos. El objetivo del presente trabajo fue sintetizar compuestos del tipo MOF UIO-66 con circonio como precursor metálico y tetracloruro de circonio como fuente metálica, empleando una ruta alternativa de síntesis, con condiciones más favorables desde el punto de vista económico y ambiental. Es por ello que se propone el uso de solventes alternativos. La síntesis se realizó mediante el método solvotermal a 120 °C durante 24hs. Se utilizó dimetilformamida como solvente y se reemplazó entre un 0 y 75%, de dicho solvente, por acetona. Estos materiales luego se evaluaron catalíticamente en la reacción de esterificación del ácido levulínico con etanol. Las propiedades del material fueron caracterizadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas y área superficial. El progreso de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa y espectroscopía de masa. El material más activo fue el MOF<sub>100%</sub> con 17,42% de conversión y 27,17 % de selectividad a levulinato de etilo.

Palabras claves: Red metal-orgánica (MOF), UIO-66, solvotermal, biomasa, ácido levulínico, esterificación.

### Abstract

The study of the metal-organic frameworks MOFs has experienced rapid growth over the last two decades due to their interesting properties: flexibility of design and functionalization of their pores, high specific surface area and less complex synthesis. Within this large family of materials, those containing Zr as active metal, surrounded by terephthalic acid ligands (UiO-66) are good catalysts and stable for the esterification of levulinic acid with ethanol, activities comparable to other catalysts directly. The objective of this work was synthesized compounds of the MOF UIO-66 type with zirconium as a metal precursor and zirconium tetrachloride as a metallic source, using an alternative route of synthesis, with more favorable conditions from the economic and environmental point of view. That is why the use of alternative solvents is proposed. The synthesis was carried out using the solvothermal method at 120 °C for 24 hours. Dimethylformamide was considered as solvent and between 0 and 75% of said solvent was replaced by acetone. These materials were then catalytically evaluated in the esterification reaction of levulinic acid with ethanol. The properties of the material were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray photoelectronic spectroscopy, microwave plasma atomic emission spectroscopy and superficial area. The progress of the reaction was followed by gas chromatography and mass spectroscopy. The most active material was MOF100% with 17,42% conversion and 27,17% selectivity to ethyl levulinate.

Keywords: Metal-organic network (MOF), UIO-66, solvothermal, biomass, levulinic acid, esterification.

## Introducción

La transformación catalítica y selectiva de compuestos derivados de la biomasa, es una tecnología clave en la producción de forma sostenible. El ácido levulínico ha sido identificado como una plataforma química prometedora [1]. Se puede obtener a partir de carbohidratos y biomasa a base de celulosa. Los ésteres de levulinato poseen la baja toxicidad, alta lubricidad, estabilidad del punto de inflamación y propiedades de flujo moderado en condiciones de baja temperatura, lo que hace que sean aditivos adecuados para combustibles de gasolina y diesel [2].

El etil levulinato generalmente se sintetiza utilizando catalizadores ácidos homogéneos como el  $H_2SO_4$ , el  $HCl$  y el  $H_3PO_4$  generando inconvenientes en el reciclaje del catalizador, la separación de productos y problemas ambientales. Los catalizadores ácidos sólido heterogéneos son una buena alternativa para superar los inconvenientes de los homogéneos, pueden separarse de las mezclas de reacción fácilmente y reutilizarse para ensayos repetidos. [3].

Los materiales metal orgánico estructurados (MOFs) pertenecen a la familia de los híbridos cristalinos formados por una red de iones metálicos enlazados a moléculas orgánicas multidentadas mediante enlaces de coordinación. La combinación de unidades de construcción orgánicas e inorgánicas da lugar a estructuras cristalinas, en muchos casos porosas, y con una elevada variabilidad en cuanto a composición química, tamaño de poro y grupos funcionales presentes en el ligando orgánico [4]. Poseen características como elevada superficie específica, buena estabilidad térmica y química, lo que otorga un gran potencial de aplicación en adsorción, separación y catálisis. Es importante remarcar que las propiedades catalíticas de estos materiales están directamente relacionadas con el metal en la estructura [5].

El MOF UiO-66 fue sintetizado por primera vez en 2008 por científicos de la Universitetet i Oslo (UiO) utilizando un tratamiento solvotérmico a 120 °C en dimetilformamida como solvente [6]. Aquí el circonio unido a la red orgánica de ácido tereftálico, confiere propiedades específicas para distintos tipos de reacciones orgánicas. Además, estos MOFs presentan buena estabilidad térmica y mecánica; son estables en agua y en disolventes orgánicos comunes, debido a la presencia del grupo  $Zr_6O_4(OH)_4$  como bloques de construcción inorgánicos. Las caras triangulares del octaedro  $Zr_6$  en esta estructura están alternativamente cubiertas con oxígenos e hidroxilos que les confieren características de acidez de Lewis y Brønsted, requeridas para las reacciones de esterificación. [7]

La esterificación del ácido levulínico con el etanol catalizada heterogéneamente es un proceso verde muy atractivo. Es por ello que la presente investigación se ha centrado en la síntesis de redes metal-orgánicas del tipo UiO-66 mediante el método solvothermal, variando la concentración del solvente. Se buscó la manera de mejorar el método de síntesis para obtener un material con un alto rendimiento y buenas propiedades porosas en condiciones más eco-compatibles.

## Resultados

### ➤ Materiales y Métodos

#### Reactivos

Para la preparación de los catalizadores y las reacciones catalíticas se utilizaron reactivos de grado analítico.  $ZrCl_4$  (Merck, ≥98%), ácido tereftálico (BDC, Aldrich, 98%), N,N-dimetilformamida (DMF, Biopack, ≥99,8%), Acetona (Sintorgan, 99,5%), Etanol (Biopack), Ácido Levulínico (Aldrich, 98%).

#### Síntesis del material

Los materiales fueron sintetizados mediante el método solvothermal siguiendo lo descrito por Cavka y col. (2008) [8]. Se realizaron cuatro síntesis variando el porcentaje del solvente (DMF) desde 25 a 100% con acetona. Las mismas fueron identificadas como MOF X%, siendo X el contenido de DMF.

El procedimiento para la síntesis consistió en disolver 1,083 g de  $ZrCl_4$  en 130 mL del solvente (DMF y/o acetona); agitando magnéticamente la solución por 5 minutos. Luego se incorporaron 1,069 g de ácido tereftálico (BDC). La mezcla completa se mantuvo en agitación durante 30 minutos. A continuación, se colocó la solución en un autoclave en una estufa precalentada a 120 °C durante 24 h. Pasado dicho tiempo, se lo dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El material obtenido se sumergió en DMF y luego se lavó con acetona, con el objetivo de intercambiar la DMF por un disolvente con un menor punto de ebullición, que pueda ser eliminado fácilmente. El sólido formado se separó del disolvente por filtración, obteniéndose un sólido pulverulento de color blanco. Por último, el material se secó a 90 °C por 24h.



Figura 1- Sistema de síntesis del catalizador

## Caracterización de las muestras

Difracción de rayos X (DRX): los materiales estudiados en este trabajo fueron caracterizados cristalográficamente mediante rayos X (DRX), haciendo uso de un difractómetro Xpert' PANalytical de radiación Cu-K $\alpha$ , a una velocidad de 1/4 min en 2 $\theta$ . Espectroscopía infrarroja (FTIR): los espectros de las muestras compactadas con KBr, se registraron en el rango de 4000-400 cm $^{-1}$  usando un espectrofotómetro Smartomi-Transmission Nicolet IS10 Thermo Scientific. Microscopía electrónica de barrido (SEM): los análisis de SEM fueron realizados mediante un instrumento Carl Zeiss Sigma operado a 2 Kv. Las muestras fueron metalizadas con oro. Medición del área superficial: el área superficial fue determinada utilizando un instrumento ASAP 2000 (Micromeritics, EE. UU.) y calculada mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Antes de la determinación de las isotermas de adsorción, los precursores se trataron a 200 °C y las muestras calcinadas a 390 °C, durante 60 minutos bajo vacío de 1.0 x 10 $^{-3}$  mbar. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS): el estado químico y la estructura electrónica de los elementos de los materiales fue determinado con XPS Thermo Scientific K-alpha. Espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES): se realizó el análisis elemental con un MP-AES, marca Agilent, modelo 4200.

## Reacción Catalítica

Con el fin de evaluar los materiales metal-orgánicos de Zr como catalizadores ácidos para la reacción de esterificación, se colocó ácido levulínico y etanol en una relación 1:15 junto con 0,05 gr del catalizador en un reactor batch de vidrio acoplado a un condensador de reflujo. Dicho sistema se sumergió en un baño con agitación para mantener la temperatura en 78 °C [9]. La reacción se desarrolló en 5 h y se tomaron muestras cada hora. El progreso se controló por GC (sistema GC 7820A de Agilent Technologies equipado con HP-20M 25 m, 0,20 mm, columna de 0,10  $\mu$ m y detector FID). Posteriormente se realizó espectroscopía de masa en un equipo Perkin Elmer Clarus 560 GC-MS, para confirmar la identificación de los compuestos.

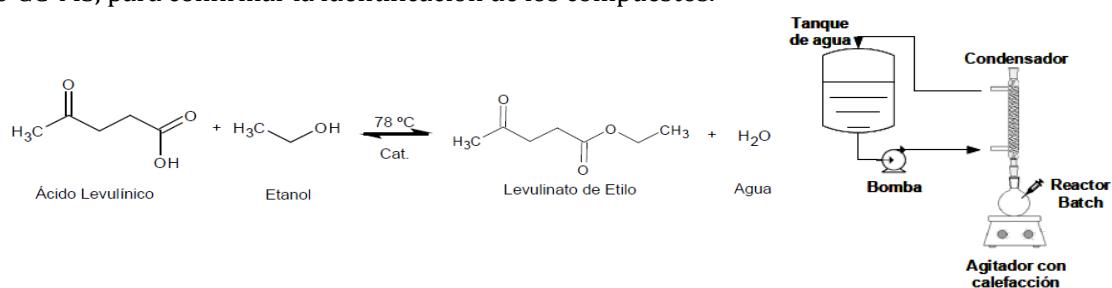


Figura 2- Reacción de esterificación y sistema de reacción

### ➤ Caracterización físico-química

La figura 3 muestra el patrón de difracción de rayos X de los materiales sintetizados, con la variación del contenido del solvente (DMF) de 25 a 100%. Se pueden observar 2 señales producidas a los 7,4° y 8,5° las cuales son asignadas a los planos cristalográficos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura MOF UIO-66. Por DRX, se determinó que al reducir la cantidad de DMF los materiales presentaron una menor cristalinidad, tal como se observa en la variación de la línea de base.

La estructura química de los materiales se analizó por FTIR. En la figura 4 se muestran las señales para el grupo COO $^{-}$  (1585 y 1397 cm $^{-1}$ ) asociados con las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica en el grupo carboxilo de la BDC y una banda más pequeña (1506 cm $^{-1}$ ) que representa la vibración del C=C del anillo bencénico. Las dos señales de menor frecuencia (a los 548 y 483 cm $^{-1}$ ) pueden deberse a los estiramientos Zr-O en el cluster del MOF.

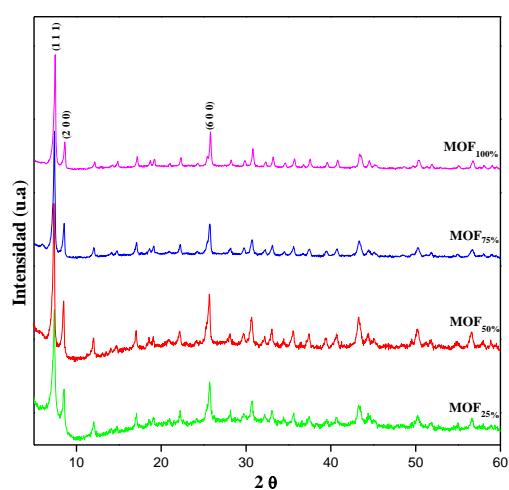


Figura 3 - Difractogramas de RX de los sólidos sintetizados.

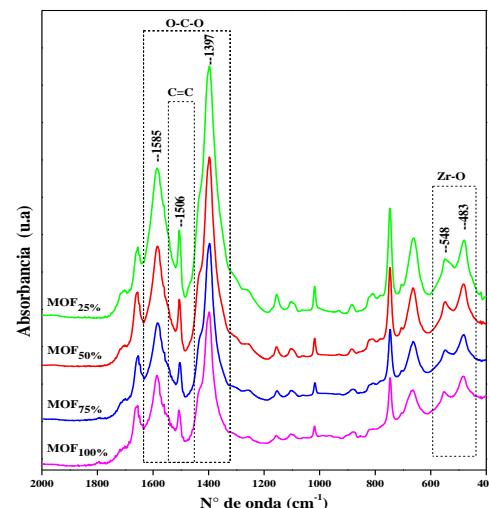


Figura 4 - Espectros FTIR de los sólidos sintetizados.

En cuanto al análisis SEM, la figura 5 muestra que los materiales sintetizados solidifican en pequeños nanocristales con forma esferoidal, con un tamaño promedio de 160 nm, los que se asemejan al tamaño característico de los MOF. Los cristales obtenidos en DMF pura son más pequeños y dispersos que los obtenidos con el reemplazo del solvente por acetona, sin embargo la morfología continúa siendo esférica y con formación de agregados o clusters.

Para analizar la composición elemental de los nanocristales se realizó un mapeo de EDS para la muestra MOF100. Se observa, en la figura 6, que existe una distribución homogénea de Zr, O y C en todo el material, como así también la presencia de átomos de Cl pertenecientes a la sal metálica.

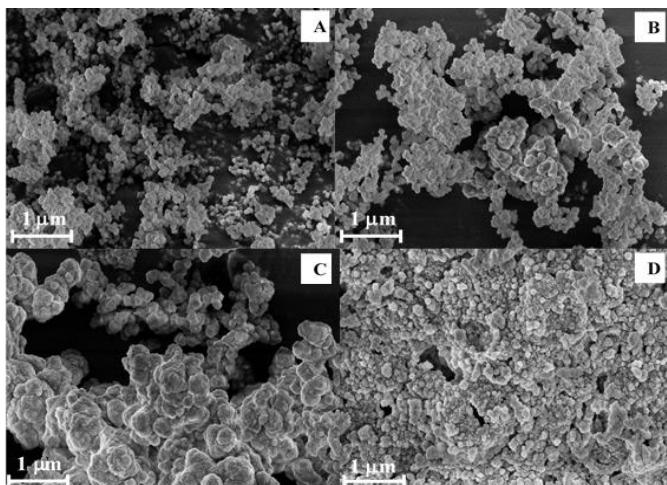


Figura 5 - Imágenes SEM de las muestras sintetizadas.  
(A) MOF<sub>100%</sub>, (B) MOF<sub>75%</sub>, (C) MOF<sub>50%</sub>, (D) MOF<sub>25%</sub>.

La tabla 1 muestra el contenido de Zr (%p/p) que poseen los catalizadores sintetizados. Se puede observar que, en general, el porcentaje medido es próximo al teórico (33% p/p), con una pequeña disminución a medida que se fue reemplazando DMF.

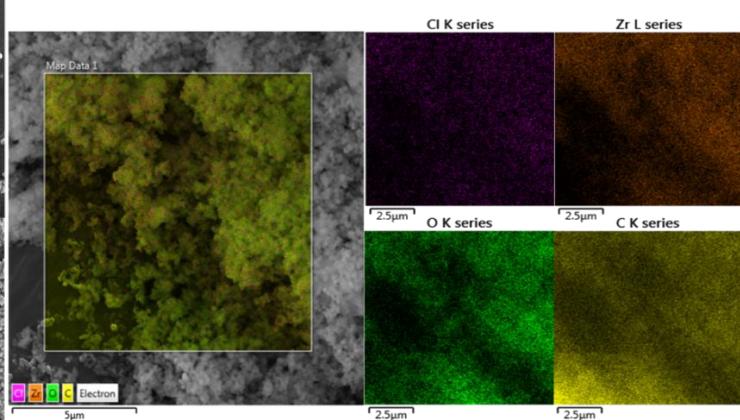


Figura 6 - Imágenes SEM-EDS de la muestra MOF<sub>100%</sub>.

Tabla 1: Análisis elemental, MP-AES

Catalizador	Concentración [% Zr p/p]
MOF <sub>100%</sub>	28,38
MOF <sub>75%</sub>	25,85
MOF <sub>50%</sub>	23,38
MOF <sub>25%</sub>	24,88

Las áreas superficiales de los materiales se muestran en la tabla 2. La mayor área corresponde al material con un 100% de DMF como solvente. A medida que se reemplazó el contenido de éste, existe una tendencia a la disminución del área superficial. Este efecto también puede ser observado con las imágenes de SEM donde las estructuras se vuelven más compactas y cerradas con el incremento de contenido de acetona. Al analizar el volumen de poro (tabla 2) se observa que el mismo disminuye a medida que se reemplaza la DMF; como el solvente es él que da la estructura interna del poro, al cambiarlo por acetona (molécula más pequeña) su tamaño se reduce. Mediante el análisis de las isotermas BET (Brunauer, Emmett y Teller) se determinó que los materiales se encuadran dentro de las isotermas de Tipo Ib, según la clasificación de la IUPAC, y que por el tamaño de poro, menor a 2 nm, corresponde a los materiales microporosos (figura 7).

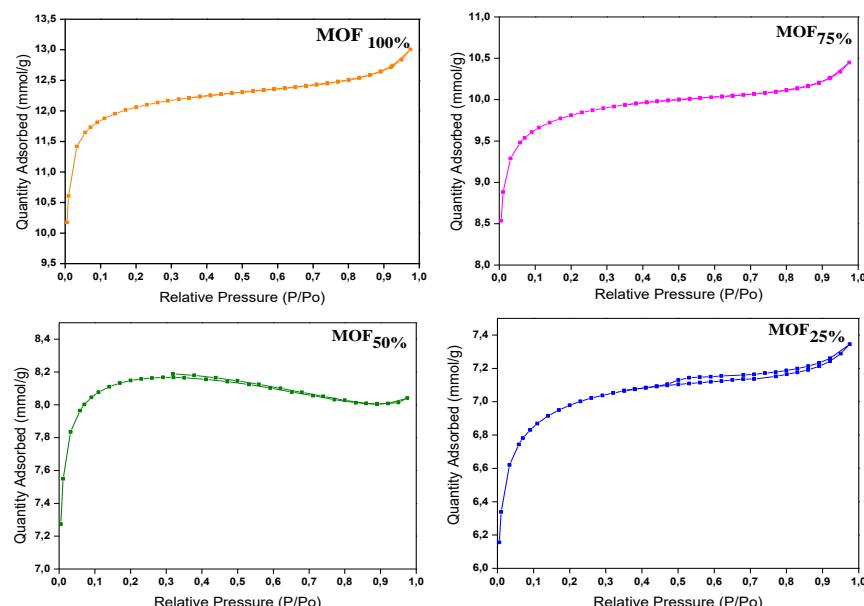


Figura 7 - Isotermas adsorción - desorción

Tabla 2: Área-BET

Catalizador	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol. de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)
MOF <sub>100%</sub>	682,78	0,4508	1,2450
MOF <sub>75%</sub>	430,68	0,3622	1,2728
MOF <sub>50%</sub>	556,38	0,2787	1,1065
MOF <sub>25%</sub>	394,78	0,2546	1,2875

Por último, en la figura 8 se exponen las gráficas de las deconvoluciones realizadas mediante el análisis de XPS. Con ello se confirma la presencia de los átomos de Zr, C y O, que forman la estructura del MOF UiO-66. El Zr, se encuentra formando óxido metálico, con picos característicos del doblete, correspondiente a la energía de enlace del Zr 3d. El carbono se encuentra en la matriz orgánica (ácido tereftalico), con contribuciones de energía para C-C, C-O y O=C-O; su pico satélite ubicado a altos valores de energía de enlace y el carbono ambiental que siempre está presente. Por último, el oxígeno a bajos valores de energía de enlace (530 eV) indica un entorno inorgánico, en este caso formando óxido con el Zr, mientras que a mayores energías de enlace se hace referencia a compuestos orgánico, formando parte de la estructura de ácido tereftalico.

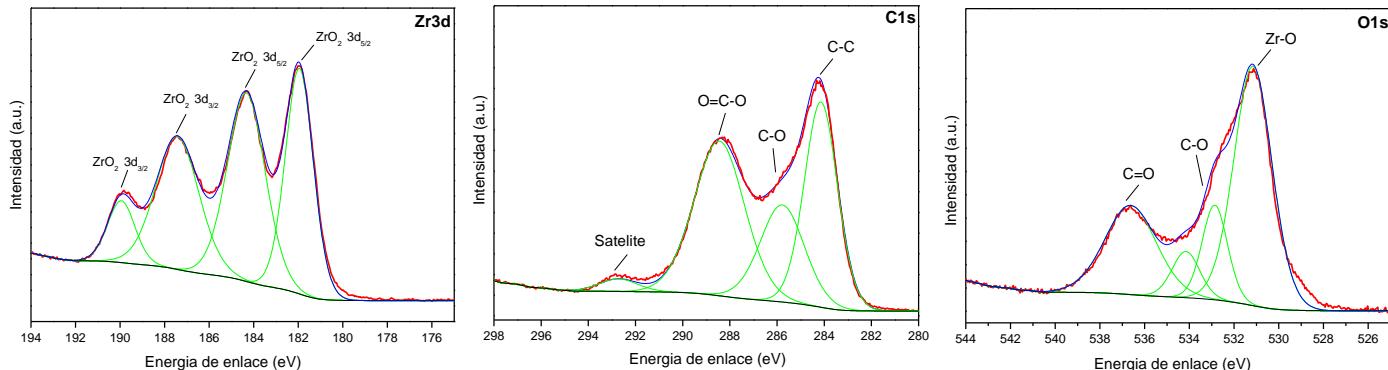


Figura 8 - Espectros XPS de la muestra MOF<sub>100%</sub>.

#### ➤ Evaluación catalítica

Los productos de reacción se determinaron por CG y posteriormente por espectroscopia de masa, para confirmar los compuestos obtenidos. Además del producto principal (levulinato de etilo), se comprobó la existencia de un producto secundario ( $\beta$ -angélica lactona), proveniente de la deshidratación del ácido levulínico.

Con los datos obtenidos, una vez realizado el ajuste de las cromatografías, se pudo determinar los moles producidos del compuesto de interés, y calcular conversión, selectividad y rendimiento de la reacción de esterificación. Estos parámetros son presentados en la figura 9 y tabla 3, donde se destaca que el MOF<sub>100%</sub> es el que presenta la mayor conversión y selectividad al producto deseado.

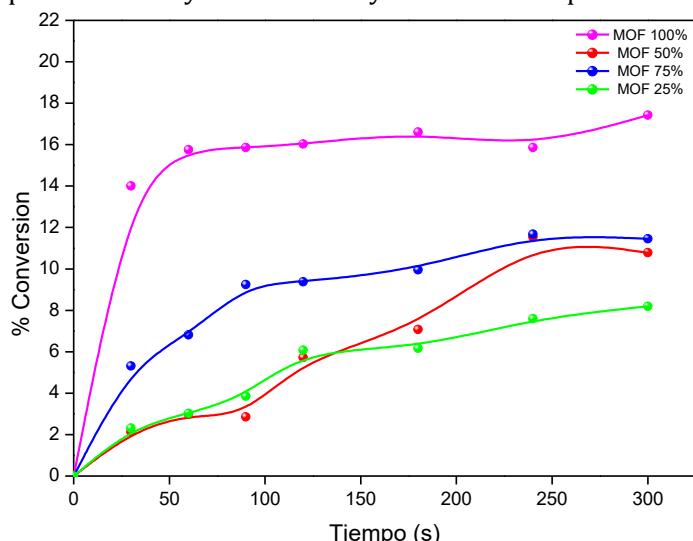


Tabla 3: Conversión, selectividad y rendimiento

Catalizador	% Conversión	% Selectividad	% Rendimiento
MOF <sub>100%</sub>	17,42	27,17	4,73
MOF <sub>75%</sub>	16,88	6,20	1,05
MOF <sub>50%</sub>	10,78	6,51	0,70
MOF <sub>25%</sub>	8,19	10,68	0,87

Figura 9 – Conversión de cada una de las reacciones de la serie.

Finalmente, con los datos de conversión del reactivo, se pudo, mediante un ajuste, calcular las constantes de la velocidad de reacción para cada uno de los catalizadores utilizados. Debido a que uno de los reactivos (etanol) se encuentra en exceso con respecto al otro, la velocidad de reacción fue ajustada a una de pseudo primer orden, dependiente únicamente de la concentración del ácido levulínico (Ec. 1). En la tabla 4 se exponen los valores de cada constante (k) correspondiente a cada reacción catalítica.

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow k*t = \ln \frac{[A_0]}{[A_t]}$$

Ecuación 1: velocidad de reacción

k: ctas de velocidad de reacción  
t: tiempo  
[A]: concentración de reactivo

Tabla 4: constantes de velocidad de reacción

Catalizador	k [min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
MOF <sub>100%</sub>	0,000396303	0,5114
MOF <sub>75%</sub>	0,000367428	0,9061
MOF <sub>50%</sub>	0,000325286	0,7585
MOF <sub>25%</sub>	0,000246733	0,9380

## ➤ Conclusiones

Se lograron obtener fases puras de MOF UiO-66 en condiciones solvotérmicas suaves, reemplazando hasta un 75% v/v de la tradicional dimetilformamida por acetona, con destacadas propiedades cristalinas y porosas. Si bien, el MOF obtenido mediante la síntesis con 100% de DMF mostró las mejores propiedades cristalográficas, morfológicas y la mayor área superficial, todos los materiales podrían ser utilizados satisfactoriamente como soporte nanoestructurado capaz de alojar especies activas para diferentes aplicaciones.

En cuanto a la evaluación catalítica, el MOF<sub>100%</sub> presentó la mayor actividad catalítica con una conversión del 17,42% y selectividad de 27,17%. Esto se atribuye a que este material es el que presenta la mayor área superficial, por lo tanto posee más sitios activos disponibles para catalizar la reacción.

Finalmente, puede decirse que el remplazo de éstos catalizadores por los homogéneos en reacciones de esterificación, es una alternativa sumamente viable, que permite llevar adelante reacciones eco-compatibles con el medio, con una fácil separación de los productos de interés.

## Referencias

- [1] A. Corma, S. Iborra y A Vely. (2007). "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals". Chem. Rev. 107, 2411-2502. doi: 10.1021/cr050989d.
- [2] Isao Ogino, Yukei Suzuki y Shin R.Mukai. (2018). Esterification of levulinic acid with ethanol catalyzed by sulfonated carbon catalysts: Promotional effects of additional functional groups. Catalysis Today. 314, 62-6962-69. doi: 10.1016/j.cattod.2017.10.001.
- [3] Tianmeng Guo, Mo Qiu, Xinhua Qi. (2019). Selective conversion of biomass-derived levulinic acid to ethyl levulinate catalyzed by metal organic framework (MOF)-supported polyoxometalates. Catálisis Aplicada A: General 572 , 168-175. doi: 10.1016/j.apcata.2019.01.004.
- [4] S. L. James, Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 276–288.
- [5] S. Kobayashi. (1999). Scandium Triflate in Organic Synthesis. Eur. J. Org. Chem. 15-27.
- [6] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K.P. Lillerud. (2008). "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability"; Journal of the American Chemical Society 130. doi: 13850–13851.
- [7] C. García Gil. (2016). Estudio de la actividad catalítica de Materiales híbridos metal-orgánico tipo uiO-66 en reacciones de interés para la industria de la química fina. Escuela técnica superior ingenieros industriales Valencia.
- [8] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. J. Am. Chem. Soc. 130, 42. doi: 13850–13851.
- [9] F.G.Cirujano, A.Corma, F.X.Llabrés i Xamena (2015). Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs. Chemical Engineering Science. 124, 52-60. doi: 10.1016/j.ces.2014.09.047.
- [10] L. Lozano, C. Iglesias, B. Faroldi, M. Ulla y J. Zamaro. (2018). Efficient solvothermal synthesis of highly porous UiO-66 nanocrystals in dimethylformamide-free media. J Mater Sci 53, 1862-1873. doi:10.1007/s10853-017-1658-5.
- [11] Y. Han, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, Y. Wei, S. Xu, G. Zhang, C. Song, Z. Zhang and X. Guo. (2015). Facile synthesis of morphology and sizecontrolled zirconium metal-organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization. CrystEngComm 17, 6434–6440. Doi: 10.1039 / C5CE00729A.
- [12] Z. Moghaddam, M. Kaykhaii, M. Khajeh, A. Oveisi. (2018). Synthesis of UiO-66-OH zirconium metal-organic framework and its application for selective extraction and trace determination of thorium in water samples by spectrophotometry. Molecular and Biomolecular Spectroscopy 194, 76-82. doi: 10.1016 / j.saa.2018.01.010.
- [13] M. Katz, Z. Brown, Y. Colón, P. Siu, K. Scheidt, R. Snurr, J. Hupp and O. Farha. (2013). A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. Chem. Commun. 49, 9449. doi: 10.1039 / C3CC46105J.

# Recuperación de Au a partir de PCB's en desuso por vía alternativa al proceso de cianuración.

Gold recovery from wasted PCB's by a non-cyanide process.

Presentación: 00/00/0000

Doctorando:

**Sebastián Camelino**

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba  
sebascamelino@gmail.com

Director/es:

**Mariana Minchiotti**

**Roberto Lucci**

## Resumen

El presente trabajo resume las investigaciones experimentales concernientes a la puesta a punto de un proceso de extracción hidrometalúrgico que cumpla con la condición de no emplear ningún tipo de cianuro, y a su vez aplicable a placas de circuitos impresos. Es por ello que se ha trabajado con soluciones de agua regia, tiosulfato de amonio y de sodio y tiourea. Mediante la espectrofotometría UV/Vis, pudo ponerse a punto una técnica de análisis cuantitativo de Au. También se exponen los resultados obtenidos en la adsorción/desorción con carbón activado en pruebas CIP (carbón en pulpa).

Palabras claves: Hidrometalurgia, Espectrofotometría UV/Vis, Lixiviación, Carbón activado, adsorción/desorción.

## Abstract

The present work summarizes the experiences oriented to develop a hydrometallurgical process that will not need any kind of cyanide. It also has to be applicable to metals recovery from printed circuit boards. Therefore, solutions of aqua regia, ammonium thiosulphate, sodium thiosulphate and thiourea, were employed. By UV/Vis spectrophotometry it was able setting up an analysis quantitative technique for gold detection. Besides it is exposed the results gathered after the CIP (carbon-in-pulp) adsorption/desorption tests.

Keywords: Hidrometallurgy, UV/Vis Spectrophotometry, Leaching, Activated coal, adsorption/desorption.

## Introducción

El creciente desarrollo y la innovación tecnológica trae aparejadas consecuencias no solo en los niveles de confort, sino que también representa un importante pasivo ambiental debido a los recursos que son necesarios para la producción de artículos. Por otro lado, el material que entra en desuso, de alguna manera debe retornar al ciclo productivo para poder intentar satisfacer la tendencia global en cambiar los sistemas de producción lineal a sistemas de producción circular. En ese marco, resulta atractiva la búsqueda de procesos alternativos a los convencionales para el reaprovechamiento de tales fuentes secundarias de recursos.

## Objetivo general:

Proponer un proceso hidrometalúrgico sustentable con el medio ambiente, adecuado para la recuperación del oro contenido de placas de circuitos impresos (PCB's) provenientes de chatarra electrónica.

## Objetivos específicos:

- I) Diseñar una metodología adecuada para la preparación y caracterización del material de partida;

II) Plantear alguna técnica de análisis adecuada, confiable y económica para las distintas soluciones obtenidas a partir de la chatarra electrónica;

III) evaluar la influencia de distintos parámetros y condiciones para la disolución del oro en soluciones de tiosulfato de amonio;

III) establecer un procedimiento adecuado y conveniente para la extracción del oro desde las soluciones de tiosulfato de amonio.

## Materiales y métodos.

### Esquema general

Las placas de circuitos impresos (PCB's) por sus siglas en inglés constituyen una importante fuente secundaria de metales (tabla 1), de los cuales algunos pueden ser recuperados directamente por operaciones unitarias mientras que, para otros, resulta necesario el ulterior tratamiento con procesos unitarios.

RAEE	% en peso					ppm	
	Fe	Cu	Al	Sn	Pb	Ag	Au
PCB TV	28	10	10	5	1	280	20
PCB PC	7	20	5	8	1,5	1000	250
PCB Celulares	5	13	1	0,4	0,3	1380	350
PCB (otras)	12	10	7	2,5	1,2	280	110
Desechos TV	-	3,4	1,2	-	0,2	20	<10
Desechos DVD	62	5	2	-	0,3	115	15
Desechos PC	20	7	14	1,8	6	189	16

Tabla 1: Contenidos metálicos recuperables según el origen de las PCB's.

En el esquema de la figura 1 se presenta de manera general el procedimiento llevado a cabo para la extracción de oro desde chatarras electrónicas.

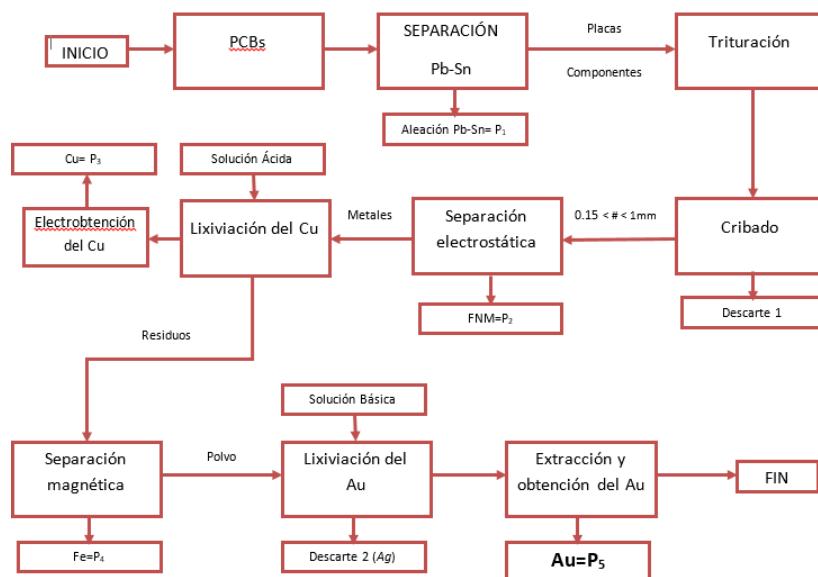


Figura 1: Esquema del proceso general de recuperación de metales a partir de placas de circuitos impresos provenientes de RAEE's,

Todos los reactivos empleados en las etapas hidrometalúrgicas son de grado analítico. Se utilizaron soluciones de tiosulfato de amonio y de sodio, hidróxido de amonio y de sodio, tiourea, ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico (agua regia) y solventes de extracción orgánica. Para la caracterización se han empleado las técnicas de ICP-MS, ensayos de copelación, difracción de rayos X y espectrofotometría UV/Vis.

## Optimización de un procedimiento de espectrofotometría UV/Vis para la cuantificación de contenidos auríferos.

La figura 2 esquematiza el procedimiento llevado a cabo para obtener una curva de calibración para la cuantificación de Au por espectrofotometría UV/Vis. Consistió fundamentalmente en la elaboración de diversas soluciones patrón a partir de una muestra de Au 99,6 % y la evaluación de las curvas espectrofotométricas obtenidas.

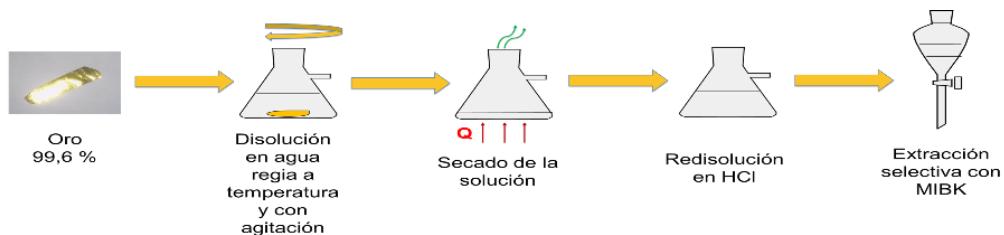


Figura 2 Procedimiento llevado a cabo para la disolución de cantidades controladas de Au a distintas concentraciones.

### Experiencias de carga y descarga con carbón activado.

El polvo metálico de las placas, luego de haber pasado por todas las operaciones físicas e inclusive después de la lixiviación con  $H_2SO_4$  (puesta en solución del Cu, figura 1), es nuevamente lixiviado con soluciones de tiosulfato de amonio a concentraciones variables entre 0,01 a 0,2 M. A partir de estas últimas soluciones se realizan las pruebas CIP (carbón en pulpa) de adsorción/desorción en carbón activado (esquema en la figura 3).



Figura 3 Procedimiento llevado a cabo en las pruebas de adsorción/desorción con carbón activado.

## Resultados

### Curvas de calibración.

En la Tabla 2 se pueden ver las mediciones obtenidas a 332 nm tanto para espectros de absorción medidos en absorbancia directa como derivativa de segundo orden.

CONCENTRACIÓN [mM]	ABSORBANCIA A 332 nM	SEGUNDA DERIVADA
0,01	$0,063 \pm 1,1 \times 10^{-2}$	$-2,89 \times 10^{-3} \pm 2,25 \times 10^{-4}$
0,12	$0,430 \pm 2,9 \times 10^{-2}$	$-8,27 \times 10^{-3} \pm 1,77 \times 10^{-3}$
0,3	$0,993 \pm 5,0 \times 10^{-2}$	$-2,11 \times 10^{-2} \pm 2,02 \times 10^{-3}$
0,61	$1,600 \pm 3,2 \times 10^{-2}$	$-3,03 \times 10^{-2} \pm 1,99 \times 10^{-3}$
1,21	$1,748 \pm 6,2 \times 10^{-2}$	$-2,42 \times 10^{-2} \pm 3,81 \times 10^{-3}$

Tabla 2 Resultados obtenidos para las mediciones de absorbancia directa y derivativa de segundo orden a una longitud de onda de 332 nm.

A partir de estos datos, se han realizado las gráficas correspondientes a ambos tipos de mediciones (considerando que se tuvieron en cuenta los valores absolutos de aquellos correspondientes a las segundas derivadas). Los gráficos obtenidos por medio del empleo del software GraFit pueden verse en las figuras 4 y 5 respectivamente.

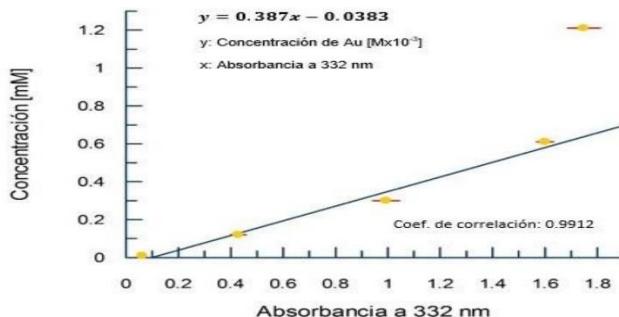


Figura 4: Concentración de Au [mM] vs. Absorbancia detectado a 332 nm.

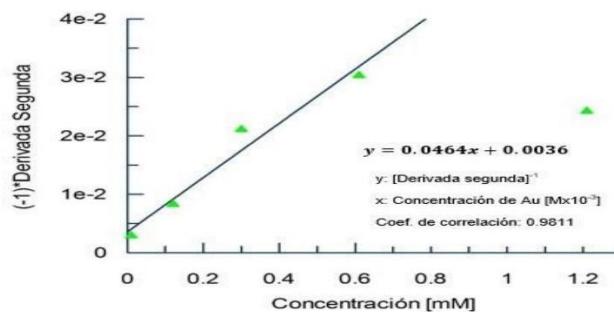


Figura 5: Derivada segunda de las medidas de absorbancia en torno a 332 nm Vs. Concentración de Au [mM]

### Experiencias de carga y descarga con carbón activado.

Mientras se llevaba a cabo la carga del carbón activado, se fueron tomando muestras de concentración de Au a distintos tiempos. Esto mismo se ha repetido en la desorción. Los resultados se muestran en las figuras 6 y 7 respectivamente.

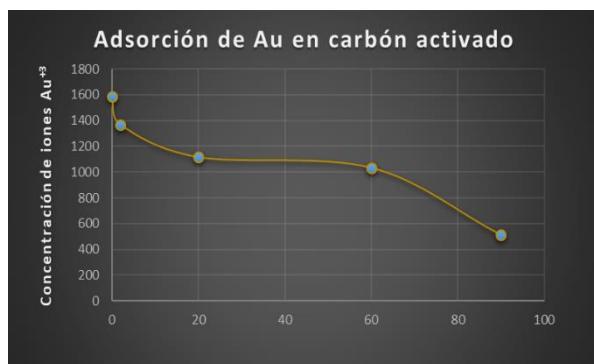


Figura 6: Concentraciones de iones Au<sup>3+</sup> en la carga vs. Tiempo en minutos.

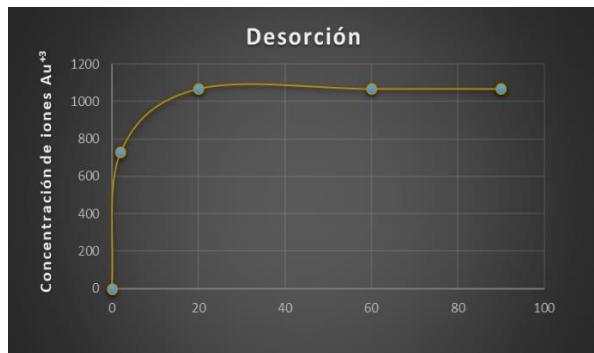


Figura 7: Concentraciones de iones Au<sup>3+</sup> en la descarga vs. Tiempo en minutos

## **Conclusiones/investigaciones futuras.**

- a) Mediante la espectrofotometría UV/Vis a 332 nm pudo calibrarse una curva para la determinación cuantitativa de Au en solución. Tal curva obedece la Ley de Beer para bajas concentraciones [0,09 – 0,6 mM].
- b) La obtención de la curva permitió establecer un método de análisis cuantitativo para Au en muestras provenientes de chatarra electrónica.
- c) El empleo de TSA en la lixiviación de Au demuestra ser más provechoso que la tiourea. No obstante, se planean experiencias comparativas futuras en la extracción desde ambos tipos de soluciones, por medios electroquímicos.
- d) Se ha logrado una adsorción de Au del 68 % a temperatura ambiente y pH comprendido entre 10,5 y 12. La modificación del pH a valores por debajo de 9,5, favorece la desorción de Au en soluciones de TSA. La temperatura óptima para la desorción fue de 40 °C.
- e) Actualmente se está diseñando una cuba adecuada para llevar a cabo los procedimientos electrolíticos de extracción.

## **Agradecimientos**

Al Dr. Roger López Padilla, por introducirme en esta apasionante temática.  
A la directora y co-director, Dra. Mariana Minchiotti y Dr. Roberto Lucci, por su predisposición, gestión y colaboración a lo largo de todo el desarrollo.  
A los todos becarios y cuerpo docente del Departamento de Ingeniería Metalúrgica que han participado y a los que actualmente me acompañan y me ayudan en este camino.  
A la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Nacional de Córdoba, en cuyos laboratorios he trabajado.  
Al Ing. Pedro Delvasto, que desde la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander (Colombia) me ha dado gran soporte en mis investigaciones.  
A la Dra. Andrea Díaz del Instituto de Ingeniería en Minas (San Juan) y a todos los colegas conocidos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de San Juan, por su apoyo y hospitalidad brindada en cada curso o trabajo realizado en conjunto.  
Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por el financiamiento otorgado a través de sus programas de becas.

## **Referencias**

- Arda İşildara, Eldon R. Renea, Eric D. van Hullebuscha, Piet N.L. Lensa. Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies. 2018.
- Camelino, S., Rao, J., López Padilla. Initial studies about gold leaching from Printed Circuit Boards. Procedia Materials Science, 2015.
- Camelino, S., Minchiotti M.1,2, Bariles R.1, López Padilla R.1, Colazo, J. Optimización de un procedimiento para la determinación de oro mediante espectrofotometría UV/Vis. Revista Materia, Rio de Janeiro, 2018.
- Dreisinger, D., Molleman, E. The treatment of copper-gold ores by ammonium thiosulfate leaching. Hydrometallurgy 66, 2002.
- Örgül, S., Atalay. Ü. Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore. Hydrometallurgy 67, 2002.
- Roca Vallmajor, A., González Lara, J. M., Patiño Cardona, F., Cruells Cadevall, M. Oxidation of thiosulfate with oxygen using copper (II) as a catalyst. Metals 2019, 9,387.
- Vargas C., Navarro P., Aguayo C. Adsorción de Au(CN)<sup>2-</sup> en carbón activado. Efecto de variables y análisis mecanístico. CONAMET/SAM-2008
- Vargas C., Navarro P., Alonso M., Alguacil FJ. The adsorption of Gold on Activated Carbon from Thiosulfate-Ammoniacal Solutions. Gold bulletin, September 2006.

# Desarrollo de estructuras porosas de titanio para implantes biomédicos obtenidas por gel-casting y sinterización

## Development of porous titanium structures for biomedical implants obtained by gel-casting and sintering

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Santiago Marcelo Cantero**

Departamento de Ingeniería Metalúrgica - Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba  
santiagomcantero@hotmail.com

Director/es:

**Carlos Rodolfo Oldani**

**Roberto Oscar Lucci**

### Resumen

Este trabajo estudia un proceso para la fabricación de titanio poroso por pulvimetallurgia, mediante la mezcla de  $TiH_2$ , resina acrílica y un monómero líquido en distintas proporciones; así como el control del tamaño, forma y distribución de los poros para obtener implantes biomédicos osteointegrados con las características deseadas. Se presenta el estudio de las estructuras porosas mediante técnicas de microscopía óptica y procesado de imágenes por software y se discute sobre los resultados obtenidos del tamaño, forma y distribución de los poros para la correcta regeneración ósea.

Palabras claves: Biomateriales, Titanio poroso, Gel-Casting, sinterización.

### Abstract

This work focuses in a specific process aiming to manufacture of porous titanium structures by powder metallurgy methodology. Process is carry out by mixing  $TiH_2$ , acrylic resin and a liquid monomer in different proportions aiming to control the size, shape and distribution of the pores to obtain osseointegrated biomedical implants with the desired characteristics. The study of porous structures was done using optical microscopy techniques and image processing by software and the results obtained on the size, shape and distribution of the pores for proper bone regeneration are discussed.

Keywords: biomaterials; porous titanium; gel-casting; sintering process.

### Introducción

Los problemas degenerativos, discontinuidades y las inflamaciones articulares de los huesos afectan a millones de personas en todo el mundo. Debido a este problema, es necesario encontrar elementos que mejoren la recuperación correcta de los huesos [1]. Estos elementos deben ser biocompatibles y tener las propiedades químicas y mecánicas correctas para ser utilizados en el cuerpo humano [2].

Para ello se utilizan diferentes tipos de materiales metálicos, como el titanio (Ti). El Ti tiene propiedades mecánicas adecuadas, una excelente resistencia a la corrosión en comparación con otros metales y aleaciones utilizados en implantología, es casi bioinerte y es el único biometal que se puede osteointegrar correctamente [1, 2]. El titanio

presenta una superficie adecuada para los procesos de adhesión celular sin causar una respuesta inflamatoria después de ser implantada, lo que es debido al fenómeno de pasivación, [3]. Una respuesta inflamatoria puede bloquear el suministro de sangre al hueso nuevo y causar una falla prematura [4]. Por otro lado, el Ti tiene la desventaja de ser un elemento con una alta reactividad. La reactividad del titanio y sus elementos de aleación hace que las técnicas de fundición sean muy complejas, lo que requiere el uso de procedimientos de protección con atmósferas inertes o de alto vacío que son caras [5].

Un problema asociado con el uso de metales en implantología es la rigidez excesiva que presentan en relación con el hueso. Por ejemplo, el módulo elástico del Ti es  $E_{Ti} = 110 \text{ GPa}$  y para huesos  $20 \text{ GPa} \leq E_{bone} \leq 30 \text{ GPa}$  [6]. Debido a esta diferencia, las tensiones son soportadas por el elemento con el módulo de elasticidad más alto, este fenómeno se conoce como "Stress-Shielding". Este fenómeno causa la continua degradación ósea debido a la falta de actividad; llevando al desarrollo de enfermedades como la osteoporosis [7].

La rigidez del Ti puede reducirse mediante la adición de elementos de aleación, la modificación de la estructura metalográfica o la generación de estructuras porosas [8, 3]. La utilización de elementos de aleación posee algunas desventajas. En primer lugar, los procesos de fundición y colada generan estructuras internas que causan problemas de segregación y pueden contener altos niveles de impurezas incorporadas a lo largo del proceso. En segundo lugar, el uso de elementos de aleación es limitado y genera pérdida de biocompatibilidad. Sin embargo, el empleo de una estructura porosa reduce eficientemente el valor del módulo elástico y además promueve el crecimiento óseo [7].

La porosidad y el tamaño de los poros tienen un papel importante en el correcto crecimiento óseo. Bram *et al.* Sugirieron un 60% de porosidad para estimular un nuevo crecimiento óseo [9], Esen y Bor indicaron que es necesaria una porosidad de al menos un 55% para obtener poros interconectados que promuevan un crecimiento óseo [10], y Taniguchi *et al.* demostró que con un 65% de porosidad y diferentes tamaños de poro es posible obtener una alta fijación del implante óseo [11]. Pero los autores no están de acuerdo sobre el tamaño de poro [12]. Bobyn y Miller recomendaron un tamaño de poro entre 100 y 1000  $\mu\text{m}$ , otros trabajos recomiendan un tamaño de poro inferior a 600  $\mu\text{m}$ , entre 75  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$ , 200 a 300  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$  [13]. Vasconcellos y col. indicó que el tamaño de poro óptimo para el crecimiento óseo es de entre 150  $\mu\text{m}$  a 600  $\mu\text{m}$ , ya que un tamaño de poro más pequeño y una menor porosidad obtenida, nos dan menos crecimiento óseo interno [14]. Murphy y O'Brien [15] escribieron que los diferentes valores encontrados en la literatura sobre el tamaño de los poros se deben al escaso conocimiento entre esto y la relación de la actividad celular. Llegaron a la conclusión de que es esencial mantener un equilibrio entre el tamaño de poro óptimo para permitir la migración celular (300  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ ) y para facilitar la adhesión celular (100  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ ).

Los implantes de Ti pueden ser fabricados por Powder Metallurgy (PM). Los pasos comunes involucrados en PM son el proceso de compresión para obtener partes con la forma deseada y el proceso de sinterización para generar la unión de partículas por difusión [7]. Para obtener la microestructura porosa, PM permite la incorporación de partículas espaciadoras hechas de materiales como el carbonato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) [12], que se eliminan en el proceso de sinterización [16]. El proceso de compresión no es adecuado cuando se requiere compactación axial en formas complejas, como ocurre en la mayoría de los implantes biomédicos. Además, luego del proceso de sinterizado pueden aparecer tamaños y distribuciones heterogéneas de los poros, debido a los gradientes de presión generados. Esto afectaría a la microestructura y a las propiedades mecánicas de los implantes [17, 18].

Existe un método alternativo de PM para desarrollar estructuras porosas de Ti a través del método de Gel-Casting y sinterización (GCS) [19]. Este método se basa en la fabricación de una suspensión compuesta por la mezcla de diferentes polvos con un monómero disolvente líquido. La mezcla en polvo se basa en polvo metálico y una resina acrílica (AR). Cuando el monómero solvente líquido entra en contacto con él, comienza una reacción de polimerización y el aglutinante une las partículas de polvo. Después de eso, la suspensión se cuela en un molde de forma específica, en donde el solvente desaparece por evaporación natural o artificial y la pieza sólida queda lista para ser desmoldada.

El producto obtenido (muestra en "verde") tiene suficiente resistencia para ser manipulado [20]. El método de Gel-Casting tiene la ventaja de obtener piezas con la geometría deseada y las superficies finales con buena terminación. Otra ventaja es que permite obtener el producto final con las dimensiones y características estructurales deseadas [21]. Con el correcto uso del proceso de fabricación de GCS, es posible obtener estructuras con una osteointegración esperada.

Investigaciones recientes muestran la posibilidad de aplicar el método de Gel-Casting con polvo de hidruro de titanio ( $\text{TiH}_2$ ) y resina acrílica para obtener muestras en verde [19]. Para el control de las estructuras porosas, se pueden utilizar diferentes fracciones relativas de AR en peso como se define en la ecuación 1:

$$\text{FAR} = [\text{WAR}/(\text{WAR} + \text{WTiH}_2)] \quad (1)$$

$\text{WAR}$ = Peso de resina acrílica utilizada       $\text{WTiH}_2$ = Peso de hidruro de titanio utilizado.

Luego, se obtiene una estructura de titanio metálico poroso sinterizando muestras en verdes a alta temperatura y atmósferas de alto vacío. En el proceso de sinterización, el polvo AR se volatiliza obteniéndose cavidades o poros en el material. Los principales resultados muestran que es posible obtener estructuras porosas con diferentes características a través de la variación de la cantidad de AR [19].

El objetivo de este trabajo es investigar la relación entre la fracción en peso de AR (FAR) utilizada en la mezcla de polvo AR-TiH<sub>2</sub> y la estructura porosa obtenida después del proceso de sinterización. La porosidad, la distribución y la forma de los poros se estudian mediante microscopía óptica y análisis de imágenes.

## Resultados

### 1- Análisis Visual

La confección de la muestra en verde fue realizada con éxito para todas las mezclas estudiadas. En la Figura 1a se puede observar que las muestras tienen una forma regular y un buen aspecto superficial. Además, la técnica de Gel-Casting permitió obtener muestras en verde con suficiente resistencia mecánica para ser manipuladas antes de la etapa de sinterización.



Figura 1. (a) Muestra en verde; (b) Muestra sinterizada.

El ciclo térmico de sinterización empleado permitió obtener Ti metálico con diferentes características de porosidad que dependen de la cantidad de AR. El proceso de difusión de Ti generó una matriz metálica continua libre de defectos de sinterización como áreas sin sinterización y oxidación del titanio. Sin embargo, algunas fisuras y oclusiones de aire aparecieron dentro de las muestras, como se puede observar en la Figura 1b. Estos defectos pueden atribuirse a fallas durante la confección de las muestras en el proceso de Gel-Casting. Si el aire no es eliminado correctamente, se podrán generar tanto fisuras internas como oclusiones.

### 2- Análisis metalográfico

#### 2.1- Porosidad

La Figura 2a muestra la microestructura obtenida después del proceso de sinterización. Las áreas amarillas corresponden a la matriz de Ti y las negras a los poros generados. La microestructura después del análisis de imagen se muestra en la Figura 2b, donde las áreas verdes son la matriz de Ti y las azules los poros. Los poros más pequeños ( $\text{área} < 5 \mu\text{m}^2$ ) fueron filtrados intencionalmente.

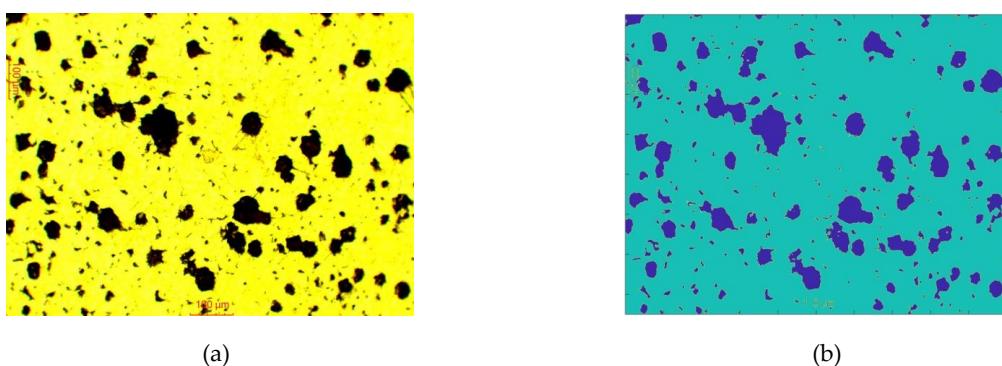
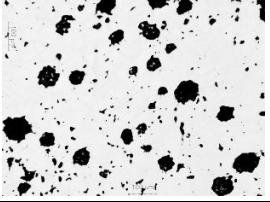
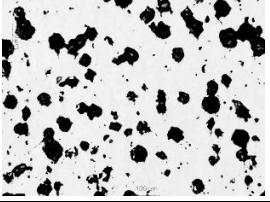
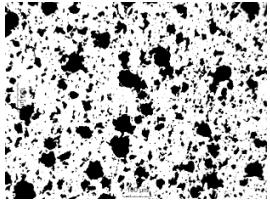
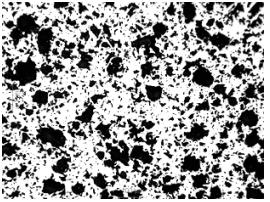
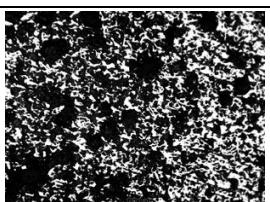
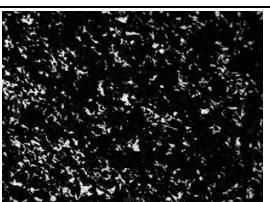
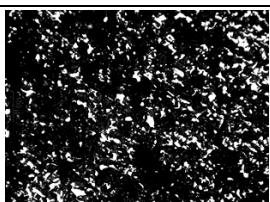


Figura 2. Estructura porosa obtenida luego de la sinterización. (a) micrografía óptica; (b) imagen procesada.

La Tabla 1 presenta las variables descriptivas: valor medio de porosidad obtenido (Pm), el coeficiente de variación (CV), los valores mínimos (Min) y máximos (Max) y el rango (R) para cada mezcla analizada asociadas a una microestructura representativa después del proceso de sinterización. Las microestructuras presentan una matriz metálica de titanio (en color blanco) sin fisuras microscópicas ni áreas sin sinterizar. Como se puede observar, Pm aumentó a medida que se incrementó FAR. Por otro lado, los poros (en color negro) perdieron su forma regular para FAR por encima del 12% (mezcla 12R).

Tabla 1. Análisis de las variables descriptivas para diferentes mezclas AR-TiH<sub>2</sub>.

3R		6R	
	Pm [%] 11 CV [%] 31 Min [%] 6 Max [%] 14 R [%] 8		Pm [%] 17 CV [%] 20 Min [%] 14 Max [%] 22 R [%] 8
9R		12R	
	Pm [%] 30 CV [%] 12 Min [%] 26 Max [%] 38 R [%] 12		Pm [%] 44 CV [%] 8 Min [%] 39 Max [%] 49 R [%] 10
15R		18R	
	Pm [%] 78 CV [%] 7 Min [%] 71 Max [%] 86 R [%] 15		Pm [%] 91 CV [%] 5 Min [%] 83 Max [%] 96 R [%] 13
21R			
	Pm [%] 91 CV [%] 4 Min [%] 86 Max [%] 95 R [%] 9		

Pm toma valores en un amplio rango. Los resultados en la Tabla 1 muestran que se produjo un incremento elevado en el valor de porosidad cuando FAR aumentó de 9% a 15% (un incremento de 6% de AR causó un incremento de 60% en Pm). Para valores bajos de FAR (3% y 6%) se observó una variación del 35% en Pm. Sin embargo, a valores altos de FAR (18% y 21%), Pm no presenta variación significativa (para la mezcla 18R se obtuvo el valor máximo de Pm). De acuerdo con la revisión de la literatura [9, 10, 11], se requieren valores de porosidad dentro del rango 50% - 70% para estimular el nuevo crecimiento óseo. Como se muestra, estos valores de porosidades se pueden obtener con el método estudiado. Los trabajos futuros estudiarán nuevas mezclas con distintos FAR en el rango de 12% - 15% para determinar el comportamiento de la porosidad entre dichos valores.

En la Figura 3 se representa un análisis de diagrama de caja para los resultados discutidos anteriormente. El grado de dispersión y la asimetría se pueden observar por la distancia entre las diferentes partes de la caja. Es posible ver una relación no lineal entre Pm y FAR.

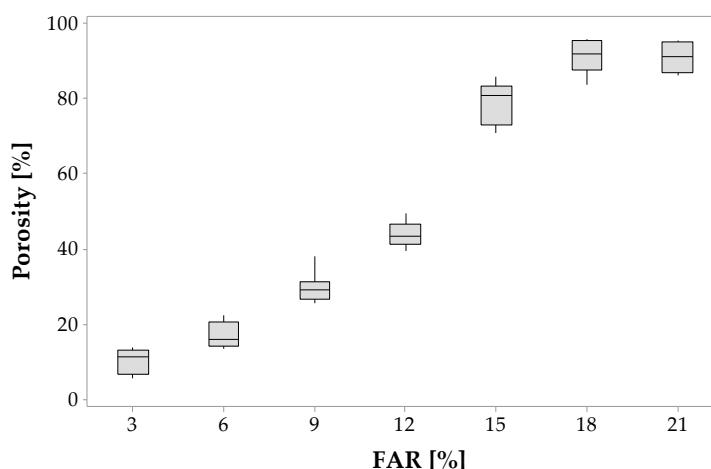


Figura 3. Porosidad en función de FAR.

El método empleado permitió obtener estructuras porosas con diferentes combinaciones de porosidad.

## 2.2- Tamaño, forma y distribución de poros

La Figura 4 muestra el conteo de poros ( $D_p$ ), en poros por  $1 \text{ mm}^2$ , para cada mezcla analizada. La variación de  $D_p$  con FAR presentaba una forma de campana. Para mezclas con valores pequeños de FAR (3% y 6%) se observa una ligera variación de  $D_p$ ; el mismo comportamiento ocurre para grandes valores de FAR (15% a 21%). Cuando FAR aumenta de 6% a 9% se produce un abrupto incremento de  $D_p$ , y por el contrario, cuando FAR aumenta de 12% a 15% se produce una marcada disminución de  $D_p$ . En los gráficos de la Tabla 1 se puede observar que esta disminución de  $D_p$  puede ser debido a la coalescencia de los poros. Fenómeno que tuvo lugar para Pm superiores al 50% (mezclas 15R, 18R y 21R). Debido a la dificultad de realizar una correcta medición sobre las mezclas mencionadas, se procede a continuar el análisis sobre las muestras que presentaron Pm inferiores al 50%.

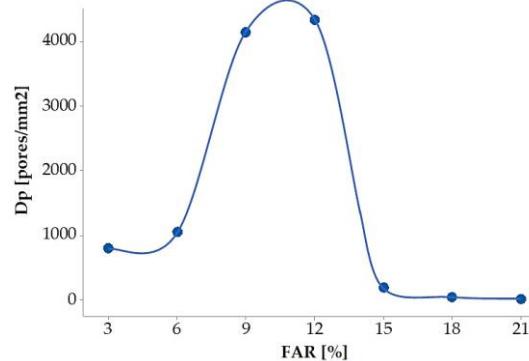


Figura 4. Conteo de poros para cada mix estudiado.

Los poros obtenidos después de la sinterización pueden clasificarse según su tamaño, medido en diámetro equivalente ( $d_{eq}$ ), como muestra la ecuación 2:

$$d_{eq} = (4Ap/\pi)^{1/2} \quad (2)$$

Según el tamaño de dicha magnitud se los puede clasificar en microporos ( $d_{eq} < 10 \mu\text{m}$ ), mesoporos ( $10 \mu\text{m} < d_{eq} < 100 \mu\text{m}$ ) y macroporos ( $d_{eq} > 100 \mu\text{m}$ ) [24]. Los microporos se atribuyen al proceso de sinterización y no alteran las propiedades de la matriz. Los mesoporos y macroporos aparecen por la volatilización de la resina acrílica y se generaron intencionalmente para aplicaciones biomédicas. Es importante tener en cuenta que se obtienen sin la adición de elementos de espacio como  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  o  $\text{NaCl}$  [22].

Tabla 2. Conteo de poros y porosidad clasificados por rangos del diámetro equivalente.

$d_{eq}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Mix; P [%] and $D_p$ [pore/ $\text{mm}^2$ ]								
	3R		6R		9R		12R		
	P	$D_p$	P	$D_p$	P	$D_p$	P	$D_p$	
Microporos	0 – 10	49	127	47	153	75	1404	76	1501
	10 – 20	30	77	25	80	16	296	15	304
	20 – 30	7	19	9	28	4	78	4	78
	30 – 40	5	12	6	21	2	35	2	37
	40 – 50	3	7	5	15	1	20	1	17
	50 – 60	3	7	5	16	1	12	1	12
	60 – 70	2	4	2	6	< 1	7	< 1	8
	70 – 80	1	3	1	2	< 1	4	< 1	6
	80 – 90	< 1	1	1	3	< 1	4	< 1	5
	90 – 100	< 1	-	< 1	1	< 1	1	< 1	3
Mesoporos	100 – 110	-	-	< 1	-	< 1	2	< 1	2
	110 – 120	< 1	-	-	-	-	< 1	2	
	120 – 130	-	-	< 1	-	< 1	1	< 1	2
	130 – 140	-	-	-	-	-	< 1	-	
	140 – 150	-	-	-	-	-	< 1	1	
	150 – 160	-	-	-	-	-	< 1	-	
	160 – 170	-	-	-	-	< 1	1	< 1	
	170 – 180	-	-	-	-	-	-	-	
	180 – 190	-	-	-	-	-	-	-	
	190 – 200	-	-	-	-	-	< 1	1	
Macroporos	> 200	-	-	-	-	-	-	-	

La Tabla 2 muestra el conteo de poros ( $D_p$ ) y la porosidad (P), clasificados en rangos de diámetro equivalentes. Es importante notar que no se incluyen mezclas con valores de porosidad superiores al 50%. Esta decisión se tomó debido a que estas mezclas tienen poros grandes con formas irregulares que no pueden ajustarse con elipses, ver Tabla 1. Los trabajos futuros explorarán la caracterización de la forma de la matriz en lugar de la forma de poro para valores de Pm superiores al 50%.

Según los resultados presentados en la Tabla 2, la mayoría de los poros son microporos; representan más del 45% del total de poros en las mezclas 3R y 6R y más del 75% para 9R y 12R. Los mesoporos abarcan prácticamente la cantidad restante de poros (se encontró un pequeño número de macroporos). Para todas las mezclas, el número de poros se redujo cuando el tamaño de poro aumentó. Se observa que  $D_p$  aumentó para mesoporos y macroporos cuando FAR aumentó. Por lo tanto, se espera que se fomente el crecimiento óseo para valores altos de FAR (para las mezclas 9R y 12R).

Para la adhesión celular, se recomienda un tamaño de poro de 100  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ . Los poros que tienen esta condición se encuentran en todas las mezclas estudiadas. Sin embargo, hay un conteo mayor en 9R y 12R. Por otro lado, para promover la migración celular, se recomiendan tamaños de poro de 300  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ . Estos valores no se encontraron para las mezclas estudiadas. Los trabajos futuros analizarán el crecimiento óseo para las mezclas 15R, 18R y 21R que poseen poros de mayor tamaño.

## Referencias

1. Shettlemore, M.; Bundy, K. Toxicity measurement of orthopedic implant alloy degradation products using a bioluminescent bacterial assay. *J. Biomed. Mater. Res.* 1999, 4, 395-403.
2. Tengvall O.; Lundström I.; Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants. *El Sevier* 1989, 10, 166-175.
3. Oldani, C. El camino del titanio como material de reemplazo óseo; *Revista Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* 2014, 1, 67-70.
4. Popa C.; Simon V. Titanium-hydroxyapatite porous structures for endosseous applications. *J. Mat. Sci.: Mater. Med.* 2005, 16, 1165-1171.
5. Lascano Farak, S. Obtención y caracterización de Ti cp poroso para aplicaciones biomédicas. Doctoral thesis, Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia, 2012.
6. Oldani C.; Dominguez A. Simulación del comportamiento mecánico de un implante de cadera, *Anales del XV Congreso SABI* 2005, Paraná, Entre Ríos, Argentina, september of 2005.
7. Cantero, S.M.; Roure, C.A. Fabricación Y Caracterización De Estructuras De Titanio Porosas. Degree thesis, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina, 2017.
8. Rack, H.; Qazi, J. Titanium alloys for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng.* 2005, 26, 1269-1277.
9. Bram, M.; Schiefer, H.; Bogdanski, D. Implantsurgery: How bone bonds to PM titanium, *Met. Powder Rep.* 2006, 26-31.
10. Esen, Z.; Bor, S., Processing of titanium foams using magnesium spacer particles, *Scr. Mater.* 2007, 56, 341-344.
11. Taniguchi, N.; N.; Fujibayashi, S. Effect of pore size on bone ingrowth into porous titanium implantsfabricated by additive manufacturing: An in vivo experiment, *El Sevier* 2016, 59, 690-701.
12. Lopez Padilla, R. Desarrollo de estructuras porosas de titanio biocompatible obtenidas por Pulvimetallurgia. Doctoral Thesis, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 2013.
13. Bobyn, J.; Miller J. Features of biologically fixed devices, *J. Am. Acad. Orthop. Surg.* 1994.
14. Vasconcellos, L.; Oliveira, M. Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits, *Braz Oral Res.* 2010, 24 (4), 399-405.
15. Murphy, C.; O'Brien, J. Understanding the effect of mean pore size on cell activity in collagen-glycosaminoglycan scaffolds, *Cell Adh. Migr.* 2010, 4 (3), 377-381.
16. Oh, I.; Nomura, N. Microstructure and mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering; *Metall. Mater. Trans.* 2002, 43, 443-446.
17. Lopez Padilla, R.; Oldani, C. R. Estructuras de titanio porosas. Fabricación y caracterización, *Actas del 15º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM 2015*, Ciudad de Concepción, Chile, 17/11/2015 – 20/11/2015.
18. Lopez Padilla, R.; Lucci, R. O. Estructuras de titanio con gradiente de porosidad – Fabricación por el método de partículas espaciadoras y caracterización, *16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016*, Córdoba, Argentina, 22/11/2015 – 25/11/2015.
19. Roure, C. A.; Cantero, S. M. Desarrollo de estructuras porosas para implantes base titanio, *16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016*, Córdoba, Argentina, 22/11/2015 – 25/11/2015.
20. Guo, X. Gel casting of high strength ceramics. Diploma work N° 75, Department of Materials and Manufacturing Technology - Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2011.
21. Chalkia, V.; Marathoniti, E. Application of gel-casting method in ceramics shaping, *10th Panhellenic Conference of Chemical Engineering*, At Patra, Greece, June 2015.
22. Lopez Padilla, R.; Lucci, R. O. Titanium structures with porosity gradient -space holder manufacturing and characterization, *Revista Materia* 2018, 23.

# PROCESOS AVANZADO DE OXIDACIÓN Y BIOLOGICO COMBINADOS, PARA LA DEGRADACION DE DISRUPTORES ENDÓCRINOS EN AGUA

## Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological treatments for Endocrine Disruptors degradation

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Sebastian Gustavo Eluani**

Centro de Investigación y Tecnología Química (Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba)  
seluani@frc.utn.edu.ar

Director/es:

**Directora: Griselda Alejandra Eimer**

**Co-Directores: Tamara Belén Benzaquén – Mónica Elsie Crivello**

### Resumen

En esta tesis se plantea estudiar la degradación de Disruptores Endócrinos (DEs) en medio acuoso empleando Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) combinando con un posterior proceso biológico. Para ello se sintetizarán y caracterizarán distintos materiales que actúen como catalizadores de reacciones foto-catalíticas o procesos foto-Fenton heterogéneo, realizando un balance técnico-económico del punto en el que combinar ambos tratamientos. En este trabajo se exponen los avances de tesis donde se estudia al Bisfenol A (BPA) como DEs modelo para la prueba de los catalizadores, investigando y optimizando el mejor material para posteriormente realizar ensayos sobre otros DEs y su impacto sobre el sistema biológico. Se sintetizaron materiales mesoporosos de sílica (KIT-6) modificados con Fe, Co, Ni, Cu y Zn para el estudio de la degradación de BPA. Los materiales de Fe, Ni y Zn se caracterizaron mediante isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-vis). Se evaluó la actividad catalítica de todos en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, radiación UV y visible, presentando los resultados más importantes de este estudio exploratorio. El material con Fe presenta una interesante actividad al ser irradiado con una fuente LED.

Palabras claves: KIT-6; BPA, Procesos de Oxidación Avanzada, Efluentes Industriales.

### Abstract

The purpose of this thesis is to study the degradation of Endocrine Disruptors (EDs) on wastewater using Advanced Oxidation Processes (AOPs). These will be combine with a subsequent biological digestion. In order to achieve this goal, different materials were synthesized and characterized for being used catalysts for heterogeneous photo-catalytic and photo-Fenton reactions. Once that suitable materials are found, a technical and economic balance will be performed to combine both treatments. This work presents some preliminary essays where Bisphenol A (BPA) is studied, as a model EDs, in the mentioned catalytic reactions, investigating and optimizing the best material to subsequently perform tests on other EDs and their impact on the biological system. Mesoporous silica materials (KIT-6) were modified by adding Fe, Co, Ni, Cu and Zn to be used in Bisphenol A (BPA) degradation, by means of Fenton and photo-Fenton reactions, in heterogeneous phase. This materials where characterized using adsorption and desorption isotherms of N<sub>2</sub> at 77 K, structural analysis by X-ray diffraction (XRD) and visible ultraviolet spectroscopy

with diffuse reflectance (UV-vis). Their catalytic activity was measure, in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, with UV and visible radiation, presenting the most relevant results. The material with Fe presents an interesting activity that needs to be further studied, when being irradiated with an LED source.

Keywords: KIT-6; BPA, Advanced Oxidation Processes, Wastewater.

## Introducción

Frente al creciente desarrollo económico mundial, se han producido excesivos efectos nocivos sobre el medio ambiente, afectando las fuentes de aguas dulces, elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida. Investigaciones recientes revelan que más del 25 % de la población mundial sufre problemas de salud e higiene relacionados con la contaminación del agua (Mezohegyi, y otros, 2010). La República Argentina posee una gran cantidad de problemas medioambientales, consecuencia del aumento gradual de la población urbana y del desarrollo industrial, en un marco de legislación desactualizada, con déficit de infraestructura sanitaria y de un tratamiento efectivo de desperdicios.

Entre las principales actividades industriales relacionadas se encuentran las derivadas de la industria plástica como ser las de fabricación de policarbonatos y resinas epoxi, fenoxi, polisulfona y determinadas resinas de poliéster, debido a que en su proceso productivo utilizan como intermediario Bisfenol A (BPA, 2,2'-bis(4-hidroxifenil) propano). El BPA es un compuesto de uso masivo ya que se emplea en la fabricación de productos cotidianos tales como los envases de alimentos y bebidas, botellas de agua, utensilios plásticos de bebés e incluso se puede encontrar en algunos juguetes o lentes oculares. El BPA es liberado al medio ambiente a través de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, de los lixiviados de vertederos y de la degradación natural de plásticos policarbonatos (Mohapatra, Brar, Tyagi, & Surampalli, 2010).

Contemplando la problemática expuesta, es importante contar con tecnologías que permitan eliminar este compuesto de las aguas residuales. Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales son económicamente convenientes para la resolución de muchos de los problemas de contaminación ambiental. Sin embargo, cuando las sustancias a tratar presentan elevada toxicidad, alta estabilidad química o baja biodegradabilidad, estos procesos por sí solos no resultan de utilidad. En este contexto, los procesos avanzados de oxidación (PAOs), han surgido como una alternativa eficiente de tratamiento. Dentro de ellos, las reacciones del tipo Fenton y foto-Fenton, involucran la generación de especies químicas altamente reactivas, radicales hidroxilos, en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o radiación UV, capaz de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos, incluso aquellos más complejos desde el punto de vista de su estructura química (Pignatello, Oliveros, & MacKay, 2006) (Hsueh, Huang, & Chen, 2006). Investigaciones recientes señalan que es posible degradar el BPA en su totalidad mediante este tipo de reacciones, dependiendo del catalizador que se utilice y los reactivos que se introduzcan al sistema como fuente oxidante (Pachamuthu, Karthikeyan, Maheswari, Lee, & Ramanathan, 2017) (Zhang, y otros, 2019) (Hu, y otros, 2019).

En este trabajo se presentan los avances logrados en relación a la degradación de BPA en agua mediante la reacción de foto-Fenton, utilizando distintos tipos de radiación lumínica y distintos fotocatalizadores. Se pretende así, encontrar condiciones de partida para la optimización de los materiales, prosiguiendo a evaluar su actividad en distintos DEs.

## Resultados

### *Ensayos preliminares*

Inicialmente, se realizaron una serie de ensayos preliminares, con los cuales se ajustó la concentración de catalizador (C<sup>0</sup><sub>CAT</sub>) y de peróxido de hidrógeno (C<sup>0</sup><sub>H2O2</sub>) iniciales. En las siguientes subsecciones se presentan los resultados que conducirán la investigación en adelante.

### *Síntesis de materiales*

Para la síntesis de los tamices moleculares mesoporosos del tipo KIT-6 (Korean Institute of Technology), se utilizó HCl (Ciccarelli a.c.s., 38%), n-butanol (Merck a.c.s., 99,4%), tetraetil ortosilicato, TEOS, (Aldrich r.a., 98%) y Pluronic PEO20-PP070-PEO20, P123, (Aldrich). La síntesis se realizó mediante una modificación al proceso PCSA (partitioned cooperative self-assembly) reportado por Wang et al. (Wang, y otros, 2014), conservando la relación molar de 1:0,017:1,93:195:1,31 para TEOS:P123:HCl:H<sub>2</sub>O:n-BuOH. La diferencia reside en que la totalidad de TEOS fue incorporada gota a gota durante un lapso de una hora, reemplazando las dos etapas de agregado que plantea el método PCSA. El soporte sintetizado se modificó posteriormente con diferentes metales de transición, mediante el método de impregnación húmeda. Las sales utilizadas fueron: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-9H<sub>2</sub>O (Merck a.c.s.), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O (Merck a.c.s, 99%) y

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Anedra r.a., 99,2%). Los materiales sintetizados se nombraron de la siguiente manera: M/KIT(X), donde "M" corresponde al metal, y "X" a la composición porcentual del metal (5% y 10% %p/p).

### Caracterización

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K utilizando un equipo manométrico (Micromeritics ASAP 2000). El área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) fue estimada mediante el método Brunauer, Emmet y Teller, en el rango de presión parcial ( $p/p_0$ ) de 0,05 a 0,30. El volumen acumulado de poro ( $V_{\text{poro}}$ ) y el diámetro de poro ( $d_{\text{poro}}$ ) fueron calculados mediante el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH), utilizando la rama de desorción. Además, se realizó un análisis estructural por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro (PANalytical Empyrean) con radiación  $\text{Cu}-\text{K}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ , a bajo ángulo (de  $0,5^\circ$  a  $8,0^\circ$ ) con paso de 0,013 en  $2\theta$  y un difractómetro (X'Pert Pro-PANalytical) con radiación  $\text{Cu}-\text{K}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ , a alto ángulo ( $20^\circ$  a  $80^\circ$ ) con pasos de 0,05, en  $2\theta$ . Finalmente, por espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-vis DR) se infirió en las distintas especies de metal, utilizando un espectofotómetro Jasco V 650 con una esfera de integración. El rango de longitud de onda utilizado fue de 200 nm a 900 nm.

### Dispositivo Experimental

El reactor utilizado para llevar a cabo las reacciones tipo foto-Fenton, fue un Agitador Mecánico Múltiple de 4 beakers (PARSEC, Aries VII), equipado por 4 paletas recubiertas de teflón, movidas sincrónicamente por un motor a una velocidad de 150 rpm. Los mismos se encuentran irradiados desde el fondo por 4 lámparas UV (Philips Actinic BL TL-K 40W/10-R), centradas, emitiendo de a pares en las aberturas circulares. El dispositivo cuenta con un sistema de refrigeración, el cual se compone de 4 serpentines de tubo cobre de 7 mm de diámetro exterior, con espesor de pared de 1 mm por el cual se hace circular agua refrigerada para mantener el sistema en condiciones isotérmicas. Finalmente, cada beaker se encuentra equipado con un dispositivo difusor de aire y una válvula de toma de muestra. Para las pruebas con radiación visible, utilizando este mismo reactor, se implementó una modificación sobre el equipo, incorporando un acrílico que actuó como filtro en la longitud de onda 200 a 400 nm. Se verificó este hecho mediante un equipo UV-AB Meter (Tenmars TM-213) el cual registra la radiación entre la longitud de onda 290 a 390 nm.

Actualmente, se ha comenzado a realizar una comparación con corridas efectuadas en un dispositivo equipado con radiación visible. Este reactor posee como fuente de energía módulos LED, ubicados en los laterales del beaker de vidrio utilizado anteriormente, con un difusor de aire asociado (Ochoa Rodriguez, Elías, Vaschetto, Casucelli, & Eimer, 2019).

### Procedimiento experimental

Para iniciar las corridas experimentales ( $t = 0$ ), se coloca en cada reactor batch una solución de contaminante de  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  (Aldrich, 99%), a la cual se le incorporó el catalizador a utilizar en una concentración de  $1 \text{ g L}^{-1}$ , comenzando la agitación de la solución. El tiempo de reacción fue de 5 horas. Luego de cumplido el período de adsorción/desorción entre el contaminante y el sólido, se incorpora la cantidad deseada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Cicarelli a.c.s, 30%), en relación estequiométrica con el contaminante, e inmediatamente se quitaron las ventanas que obstruían el paso de la radiación, que comunica el sistema de agitación con el sistema de radiación. Es en este punto se toma la muestra inicial, tomando muestras sucesivas cada 1 hora. A demás, se tomaron muestras para la determinación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de hierro.

### Avances experimentales

En la Figura 1 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la matriz sintetizada, el cual exhibe tres reflexiones ( $2\theta = 0,93^\circ$ ,  $1,51^\circ$  y  $1,72^\circ$ ), asociadas a los planos  $(2\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 2\ 0)$  y  $(3\ 3\ 2)$ , que reflejan una estructura del tipo Ia3d altamente ordenada (Wang, y otros, 2014) (Chirra & Venkatathri, 2018). La Figura 2 presenta los patrones de DRX a alto ángulo de los materiales impregnados con Fe, Ni y Zn, quedando Cu y Co por realizarse. Para todas las muestras se observa un amplio pico alrededor de  $2\theta = 23^\circ$ , correspondiente a la sílica amorfa (Tantirungrotechai, Thananupappaial, Yoosuk, & N. Viriya-empikul, 2011). Para las muestras Ni/KIT(5) y Ni/KIT(10), pueden observarse picos a  $2\theta$  de  $37,5^\circ$ ,  $43,20^\circ$  y  $62,97^\circ$  asociados a los planos  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 0)$  y  $(2\ 2\ 0)$  respectivamente, asignables a la presencia de óxido de níquel cristalino (Tantirungrotechai, Thananupappaial, Yoosuk, & N. Viriya-empikul, 2011) (Cheng, y otros, 2018). Para los materiales modificados con Fe y Zn, no se observaron picos característicos, lo cual sugiere que estas especies de Fe y Zn estarían en estado amorfo o son lo suficientemente pequeñas para ser detectadas por DRX (< 4 - 6 nm).

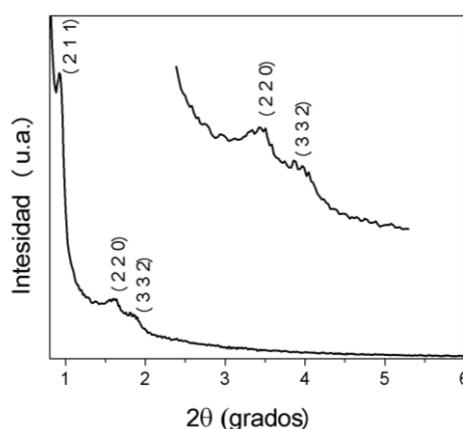


Figura 1: Patrones de DRX a bajo ángulo del soporte KIT-6

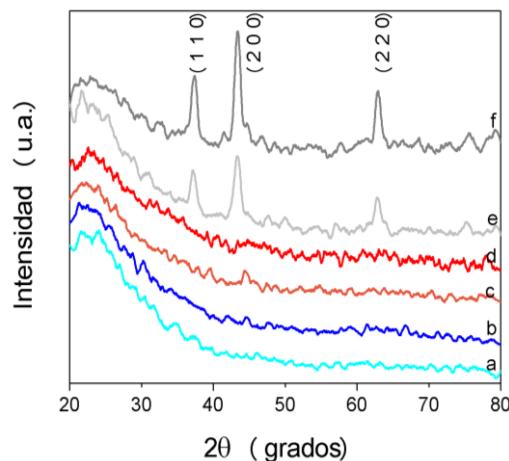
La Figura 3 presenta las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Los materiales obtenidos exhiben isotermas del tipo IV, con histéresis del tipo H1, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Thommes, Kaneko, Neimark, & Olivier, 2015). Se observa una disminución de la cantidad adsorbida con el aumento de la carga de metal para todos los materiales con respecto al soporte KIT-6. Sin embargo, en todos los casos, la forma de la isoterma se mantiene invariante. Aún se debe realizar esta caracterización para los materiales con Cu y Co.

La Tabla 1

resume los parámetros texturales. Todos los materiales presentaron tamaños de poros definidos entre 62 y 70 Å. Además, se observa disminución en los valores de S<sub>BET</sub>, V<sub>poro</sub> y d<sub>poro</sub> de los materiales impregnados con Fe, Ni y Zn respecto a la matriz. El aumento de la presencia de clústers o pequeñas partículas de óxidos metálicos, finamente dispersos dentro de los canales, así como partículas grandes en la superficie externa, podrían afectar la estructura de poros y las propiedades texturales del material.

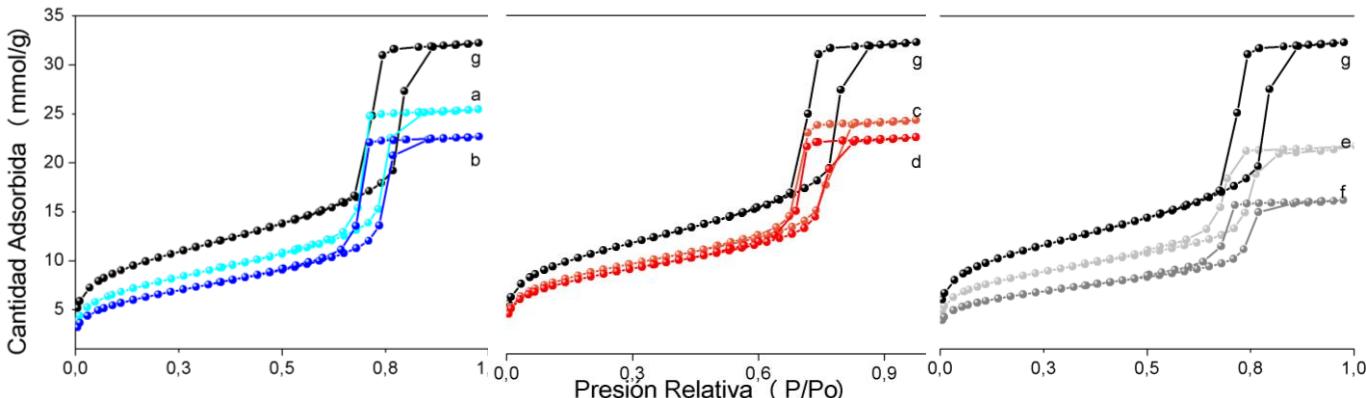
**Tabla 1:** Propiedades texturales de los materiales sintetizados

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>poro</sub> (Å)
KIT-6	846	0.97	70.7
Fe/KIT(5)	679	0.71	66.2
Fe/KIT(10)	647	0.65	66.0
Ni/KIT(5)	620	0.61	62.6
Ni/KIT(10)	460	0.45	62.5
Zn/KIT(5)	635	0.79	70.7
Zn/KIT(10)	530	0.73	66.0



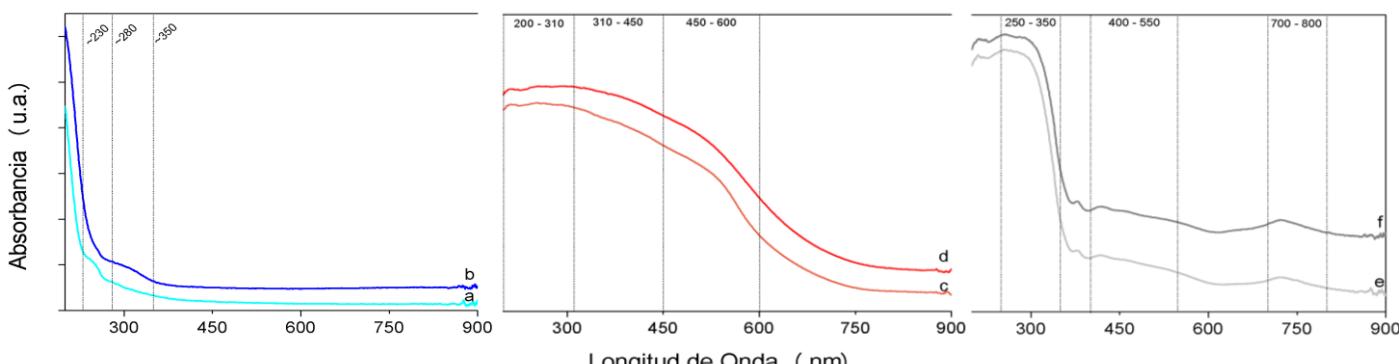
**Figura 2:** Patrones de DRX a alto ángulo de a)Zn/KIT(5), b)Zn/KIT(10), c)Fe/KIT(5), d)Fe/KIT(10), e)Ni/KIT(5), y f)Ni/KIT(10).

La Figura 4 presenta los distintos espectros



**Figura 3:** Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de: a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), f) Ni/KIT(10), g) KIT-6.

UV-vis obtenidos de los materiales. En el caso del material modificado con Zn, la región cercana a los 230 nm se asocia a especies coordinadas a redes de O<sup>2-</sup>, mientras que a 280 nm corresponde a nanopartículas de óxido encapsuladas y a pequeñas partículas de ZnO ubicadas dentro de los poros. A partir de los 350 nm no se observa absorción (Trendafilova, y otros, 2017). En los materiales de Fe, se observan tres regiones de absorción alrededor de 200 - 310, 310 - 450 y 450 - 600 nm, las cuales pueden ser asociadas a cationes aislados de Fe, y a especies de metal en



**Figura 4:** Espectros UV-vis para a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), f) Ni/KIT(10).

coordinación octaédrica formando pequeños clústers o nanopartículas como así también óxidos más grandes (no detectables por DRX) (Benzaquén, y otros, 2018). Finalmente, en los materiales de Ni, la región de 250 - 350 nm puede ser asociada a la transferencia de carga entre O<sup>2-</sup> - Ni<sup>2+</sup> de especies octaédricas de Ni<sup>2+</sup>. Por último, las regiones a 400 - 550 y 700 - 800 nm, corresponden a transiciones d - d de los iones de Ni<sup>2+</sup> en entornos octaédricos locales como NiO (Carraro, Blanco, Chanquía, Sapag, & Eimer, 2017).

La Figura 5 presenta los resultados obtenidos en las reacciones de degradación de BPA, utilizando la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ajustada en los ensayos preliminares (en exceso respecto a la estequiométrica) y radiación UV. Al incorporar los materiales a la reacción se observa una disminución de la efectividad del tratamiento, respecto al blanco. Este comportamiento, se considera que se debe a la opacidad que los mismos podrían estar aportando en el medio de reacción, pudiendo generar que las ondas lumínicas refracten de distinta manera desfavoreciendo las reacciones foto-Fenton. La mayor actividad catalítica se obtuvo con los materiales de Zn, logrando una degradación del 37% de la concentración inicial en 4 horas. Por otro lado, los catalizadores de Ni mostraron un comportamiento oscilante. Este comportamiento se puede deber a una adsorción y desorción del contaminante sobre la matriz, en presencia de una baja actividad. Cabe mencionar que los materiales de Fe mostraron una performance significativamente baja comparados con los resultados presentados en bibliografía (Benzaquén, y otros, 2018). Este hecho puede deberse a que el reactor utilizado difiere al de la bibliografía, siendo la principal diferencia la mayor área de incidencia de radiación, proceso vinculado directamente a la generación •OH.

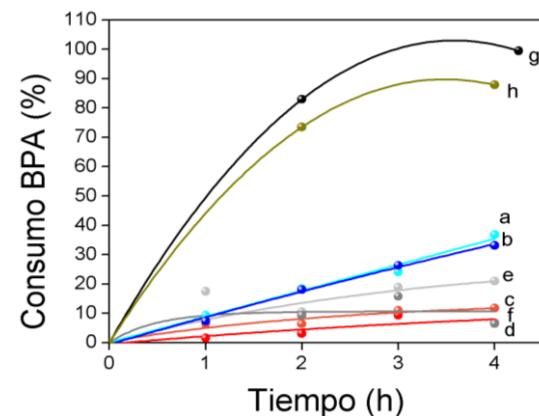
Respecto a la evaluación catalítica con radiación visible, la Figura 6 presenta los resultados obtenidos al aplicar el filtro de acrílico a la fuente de radiación UV de las experiencias anteriores. La degradación obtenida en el blanco fue reducida a 22%, mientras que para los materiales ensayados se lograron degradaciones de aproximadamente 10%. Nuevamente estos se desempeñan desfavoreciendo el proceso en el que no están presentes, pudiendo ser este comportamiento ocasionado por los efectos antes mencionados, agregando el causal de que las lámparas en uso no irradian con suficiente intensidad en el espectro visible. Como contra prueba, se probó el material Fe/KIT (5) en un reactor LED, el cual irradia con gran intensidad en el espectro visible, obteniendo una degradación del 64%.

La Tabla 2 presenta un resumen de los resultados obtenidos de estas primeras experiencias realizadas.

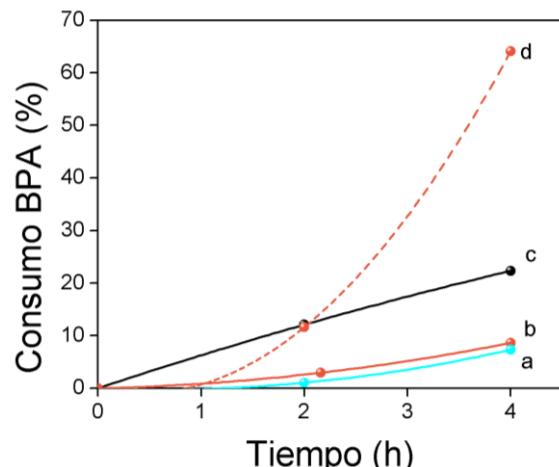
**Tabla 2:** Degradación obtenida con los distintos materiales en relación a la fuente de radiación utilizada.

Material	Fuente de radiación			
	Ninguna	UV	UV filtro	LED
Ninguno	7%	99%	22%	
Fe/KIT (5)		12%	9%	64%
Fe/KIT(10)		17%		
Ni/KIT(5)		21%		
Ni/KIT(10)		9%		
Zn/KIT(5)		37%		
Zn/KIT(10)		33%		

A partir de los resultados obtenidos, se continuará trabajando en pruebas exploratorias, completando la Tabla 2, logrando un panorama general del comportamiento del proceso y los materiales. Se debe hacer énfasis en encontrar una fuente de radiación visible que sea confiable, como los LEDs utilizados, a fin de optimizar los parámetros del proceso. Actualmente muchos de estos se encuentran en exceso a fin de poder evaluar la capacidad de los materiales sin condicionarlos por efectos limitantes. Además, actualmente se está trabajando en la síntesis de nuevos materiales utilizando Cu y Co, para realizar la evaluación catalítica completa para los nuevos materiales, intentando dar con el mejor material para lograr la mayor degradación al menor costo operativo posible.



**Figura 5:** Reacciones de degradación de BPA con radiación UV para a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), f) Ni/KIT(10), g) sin catalizador, h) sin catalizador y sin aire.



**Figura 6:** Reacciones de degradación de BPA con radiación visible implementando filtro de acrílico para a) Zn/KIT(5), b) Fe/KIT(5), c) sin catalizador, d) Fe/KIT(5) en reactor LED visible sin filtro de acrílico.

Actualmente se está trabajando en la síntesis de nuevos materiales utilizando Cu y Co, para realizar la evaluación catalítica completa para los nuevos materiales, intentando dar con el mejor material para lograr la mayor degradación al menor costo operativo posible.

## Referencias

- Benzaquén, T., Barrera, D., Carraro, P., Sapag, K., Alfano, O., & Eimer, G. (2018). Nano-structured catalysts applied to degrade herbicides in aqueous phase by heterogeneous photo-Fenton process. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 26(5), 4192-4201. doi:10.1007/s11356-018-2348-9
- Carraro, P., Blanco, A. G., Chanquía, C., Sapag, K., & Eimer, G. (2017). Hydrogen adsorption of nickel-silica materials: Role of the SBA-15 porosity. *Microporous Mesoporous Mater.*, 248, 62-71. doi:10.1016/j.micromeso.2017.03.057
- Cheng, S., Pan, X., Miao, C., Xie, H., Zhou, G., Jiao, Z., & Zhang, X. (2018). Study of catalytic hydrodeoxygenation performance for the Ni/KIT-6 catalysts. *J. Sau. Chem. Soc.*, 22, 614-627. doi:10.1016/j.jscs.2017.11.002
- Chirra, S., & Venkatathri, N. (2018). A novel method of synthesis and a new insight into the vanadium incorporation in three dimensional mesoporous KIT-6. *Mater. Res. Express*, 6. doi:10.1088/2053-1591/aae45d
- Hsueh, C. L., Huang, Y., & Chen, C. (2006). Novel activated alumina-supported iron oxide-composite as a heterogeneous catalyst for photooxidative degradation of reactive black 5. *J. Hazard. Mater.*, 129, 228-233. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.08.044
- Hu, L., Zhang, G., Liu, M., Wang, Q., Dong, S., & Wang, P. (2019). Application of nickel foam-supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a heterogeneous catalyst for BPA removal by peroxyomonosulfate activation. *Sc. Tot. Env.*, 647, 352-361. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.003
- Lv, Y., Xin, Z., Meng, X., Tao, M., Bian, Z., Gu, J., & Gao, W. (2018). App. Cat. A, 558, 99-108.
- Mezohegyi, G., F.Gonçalves, J.Órfão, A.Fabregat, A.Fortuny, J.Font, ... Stuber, F. (2010). Tailored activated carbons as catalysts in biodecolourisation of textile azo dyes. *Appl. Catal., B: Environmental*, 94, 179-185. doi:10.1016/j.apcatb.2009.11.007
- Mohapatra, D., Brar, S., Tyagi, R., & Surampalli, R. (2010). Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge – Fate of bisphenol A. *Chemosphere*, 78, 923-941. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.12.053
- Ochoa Rodriguez, P., Elías, V., Vaschetto, E., Casucelli, S., & Eimer, G. (5 de Agosto de 2019). Remediación ambiental utilizando dióxido de titanio modificado, como fotocatalizador activo bajo luz visible. Santa Fe, Santa Fe, Argentina: Asociación Argentina de Ingeniería Química.
- Pachamuthu, M., Karthikeyan, S., Maheswari, R., Lee, A., & Ramanathan, A. (2017). Fenton-like degradation of Bisphenol A catalyzed by mesoporous Cu/TUD-1. *Appl. Surf. Sci.*, 393, 67-73. doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.162
- Pignatello, J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 36, 1-84. doi:10.1080/10643380500326564
- Tantirungrotechai, J., Thananupappaisal, P., Yoosuk, B., & N. Viriya-empikul, K. F. (2011). One-pot synthesis of calcium-incorporated MCM-41 as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. *Catal. Commun.*, 16, 25-29. doi:10.1016/j.catcom.2011.09.002
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., & Olivier, J. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10), 1051-1069. doi:10.1515/ci-2016-0119
- Trendafilova, I., Szegedi, A., Mihály, J., Momekov, G., Lihareva, N., & Popova, M. (2017). Preparation of efficient quercetin delivery system on Zn-modified mesoporous SBA-15 silica carrier. *Mater. Sci. Eng., C*, 73, 285-292. doi:10.1016/j.msec.2016.12.063
- Wang, W., Qi, R., Shan, W., Wang, X., Jia, Q., Zhao, J., ... Ru, H. (2014). Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process Wei. *Microporous Mesoporous Mater.*, 194, 167-173. doi:10.1016/j.micromeso.2013.10.028
- Zhang, Y., Chen, Z., Zhou, L., Wu, P., Zhao, Y., Lai, Y., & Wang, F. (2019). Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A using Fe3O4@b-CD/ rGO composite: Synergistic effect, principle and way of degradation. *Environ. Pollut.*, 244, 93-101. doi:10.1016/j.envpol.2018.10.028

# Desarrollo de zeolitas Sn-ZSM-11 para la síntesis de lactatos de alquilo

## Development of Sn-ZSM-11 zeolites for the synthesis of alkyl lactates

Presentación: 10/10/2019

Doctorando:

**Emilce Daniela Galarza**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), UE CONICET-Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina

[egalarza@frc.utn.edu.ar](mailto:egalarza@frc.utn.edu.ar), emilce.galarza@gmail.com

Director/es:

**María Soledad Renzini, Clara Saux**

### Resumen

En el presente trabajo se exponen distintas alternativas de incorporación de Sn en la zeolita ZSM-11 (estructura MEL): impregnación por vía húmeda, tratamiento alcalino y síntesis hidrotérmica con estaño como heteroátomo; así como diferente contenido de catión metálico (~2-10% p/p). La estructura ZSM-11 se confirmó por DRX para todas las muestras, en tanto que en los materiales impregnados la cristalinidad disminuyó a medida que se incrementó la cantidad del metal incorporado al catalizador. El estudio por TPR señaló la reducción de las especies superficiales vecinas a los enlaces Sn-O y la reducción de  $\text{Sn}^{+4}$  a  $\text{Sn}^{+2}$ . Por el método BET se analizó el área superficial y se encontró que la misma disminuye al aumentar el contenido de Sn incorporado por impregnación húmeda y por síntesis hidrotérmica. Mediante FTIR con adsorción de piridina se determinó la cantidad, fuerza y relación de sitios ácidos. Dichos materiales exhibieron un buen desempeño catalítico en la conversión de dihidroxiacetona (DHA) a alquil lactatos de cadena corta, éstos últimos representan solventes verdes prometedores.

Palabras claves: Sn-Zeolita, Síntesis, Síntesis y Caracterización, Acidez de Lewis, Lactatos de alquilo, Dihidroxiacetona.

### Abstract

In the present work are exposed different alternatives of incorporation of Sn in zeolite ZSM-11 (structure MEL): wet impregnation, alkaline treatment and hydrothermal synthesis with tin as heteroatom; as well as different metallic cation content (~ 2-10% w / w). The ZSM-11 structure was confirmed by XRD for all samples, while in the impregnated materials the crystallinity decreased as the amount of metal incorporated in the catalyst increased. The TPR study indicated the reduction of the surface species neighboring the Sn-O bonds and the reduction of  $\text{Sn}^{+4}$  to  $\text{Sn}^{+2}$ . By the BET method the surface area was analyzed and it was found that it decreases with the increase of the Sn content incorporated by wet impregnation and by hydrothermal synthesis. By means of FTIR with pyridine adsorption, the quantity, strength and ratio of acidic sites were determined. The previously synthesized and characterized materials exhibited a good catalytic performance in the conversion of dihydroxyacetone (DHA) to short chain alkyl lactates, the latter representing promising green solvents.

Keywords: Sn-Zeolite, Synthesis and characterization, Lewis acidity, Alkyl lactate, Dihydroxyacetone.

### Introducción

La catálisis heterogénea es una herramienta de gran importancia para la producción de productos químicos de interés a través de la valorización de materias primas provenientes de biomasa. Las zeolitas han demostrado una gran versatilidad en virtud de sus propiedades redox y ácidas regulables. Tradicionalmente, la acidez de Lewis en zeolitas se origina a partir de la presencia de especies de aluminio extrared, su interacción con la acidez de Brønsted ha

demonstrado ser de crucial importancia. La introducción de metales de transición como el Sn, Ga, Ti y Zr, reconocidos como generadores de acidez de Lewis, en matrices con alto contenido de sílice ha sido lograda a través de distintos métodos (Dapsens, 2015). Los sitios ácidos también pueden ser generados por la sustitución isomórfica del silicio por un metal (por ejemplo, Ti, Zr y Sn) en un marco de sílice pura mediante síntesis hidrotérmica. Este método ha desempeñado un papel primordial pero genera preocupaciones sobre su escalabilidad. Por lo tanto, se han desarrollado recientemente métodos más viables desde el punto de vista industrial basados en la metalización post-sintética de zeolitas comerciales, utilizando procedimientos sencillos, secos o húmedos, que implican reactivos no tóxicos y que producen materiales activos (Lari, 2016).

Entre los metales de transición mencionados, las zeolitas que contienen estaño han demostrado propiedades catalíticas muy interesantes; lo cual se ha atribuido principalmente a su hidrofobicidad y cristalinidad. Nos enfocamos, por tanto, en la incorporación de Sn en la estructura tipo ZSM-11 (MEL) mediante impregnación húmeda, que deposita el catión metálico sobre la superficie; síntesis hidrotérmica, incorporando al estaño como heteroátomo dentro de la matriz; y tratamiento alcalino, que desilica la matriz generando espacios para el ingreso del metal de interés. Se determinó la influencia que el procedimiento realizado y el contenido de metal incorporado tienen en la estructura final.

Estos catalizadores se han utilizado en la isomerización y oxidación de azúcares y cetonas (Corma, 2002, 2003; Moliner 2010). En este caso se emplearán particularmente en la isomerización de dihidroxiacetona (DHA) a etil lactatos. La DHA se obtiene de la oxidación de glicerol, principal subproducto de la producción de biodiesel. Los lactatos de alquilo de cadena corta representan solventes verdes prometedores, debido a su fuerte capacidad para disolver compuestos de diversas características químicas. Actualmente utilizado en la industria de plastificantes, herbicidas, fármacos y cosméticos.

## Experimental

### Síntesis de los catalizadores

Las zeolitas microporosas con estructura ZSM-11 se prepararon por síntesis hidrotérmica empleando aluminato de sodio y sílice como fuentes de aluminio y silicio respectivamente, hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) como agente director de estructura y agua destilada (Chu, 1976). Se dejó cristalizar en autoclave a 140°C y presión autogenerada durante 10 días. El material obtenido fue lavado con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y secado en estufa. Posteriormente se desorbió en corriente de N<sub>2</sub> y temperatura programada hasta 500°C durante 8 h y finalmente se calcinó a la misma temperatura. Para obtener la forma NH<sub>4</sub>-zeolita se realizó un intercambio con una solución de cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl) 1M a 80°C. Luego se desorbió en corriente de N<sub>2</sub> y calcinó con las condiciones antes descriptas para obtener la forma protónica H ZSM 11.

En la impregnación húmeda (WI) se utilizó la forma NH<sub>4</sub>-ZSM-11. Se incorporó cantidad suficiente de tetracloruro de estaño pentahidratado (SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) para obtener un porcentaje de 2, 5, 7 y 10% de Sn. La muestra recuperada se desorbió con nitrógeno y se calcinó a 500°C por 8 h. Los catalizadores obtenidos se denominaron WI Sn02, WI Sn05, WI Sn07 y WI Sn10.

La síntesis hidrotérmica (HS) se realizó utilizando tetraetilotosilicato (TEOS), SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O y TBAOH como fuentes de silicio, estaño y agente director de estructura respectivamente (Mal, 1995). La mezcla resultante se dejó cristalizar por 48 h a 140°C y presión autogenerada, seguido de una calcinación a 550°C durante 5 h. El precursor de estaño se incorporó en cantidad necesaria para obtener una relación en masa del 2 y 5%. A modo de post-tratamiento, se realizó un intercambio iónico con NH<sub>4</sub>Cl 0,1M a temperatura ambiente por 18 h consecutivas con una relación 300ml de NH<sub>4</sub>Cl 0,1M por gramo de catalizador. Luego se calcinó el material obtenido nuevamente en las condiciones previamente descriptas. Al material obtenido se lo llamó HS Sn02 y HS Sn05.

El tratamiento alcalino (AT) se efectuó sobre zeolitas Na-ZSM-11 (Lari, 2016) adicionándole una solución de hidróxido de sodio 0,3M y un volumen adecuado de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O para obtener un 5% p/p de Sn, se agitó durante 30 min a 60 °C y se inactivó en baño de hielo. Se lavó hasta pH 7 y secó. Al material obtenido se lo sometió al post-tratamiento anteriormente detallado.

### Caracterización de los catalizadores

La estructura cristalina de los catalizadores fue determinada por difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro X`pert PANalytical, en un rango de 2θ entre 5-60°, con un paso de 0.026°, a una velocidad de 5°/min.

El área superficial de los materiales se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb de Micromeritics 2700 con absorción de N<sub>2</sub> a 77 K y el volumen de los poros con el método t-plot, con datos de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> en un equipo Micromeritics ASAP 2020.

El contenido efectivo de incorporación de estaño se analizó por espectroscopía de emisión atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) en un equipo ICP-OPTIMA 2100 DV Perkin Elmer.

El análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se midió en un equipo Pulse Chemisorb 2720 Micromeritics; las muestras fueron calentadas a razón de 10°C/min desde 200 a 800°C en presencia de hidrógeno (5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). La reducción ocurrida se monitoreó por el consumo de H<sub>2</sub>.

Los análisis de infrarrojo (FTIR) se realizaron en un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 a los efectos de identificar y cuantificar sitios ácidos del material zeolítico, para tal fin se les adsorbió a las muestras piridina al vacío a temperatura ambiente y desorbió a 400°C y 10<sup>-4</sup> Torr, empleando una celda termostatizada con una ventana de CaF<sub>2</sub> conectada a una línea de vacío. El número de sitios ácidos de Brönsted y Lewis fue calculado con el área de las bandas de absorción a 1545 cm<sup>-1</sup> y 1450-1460 cm<sup>-1</sup>.

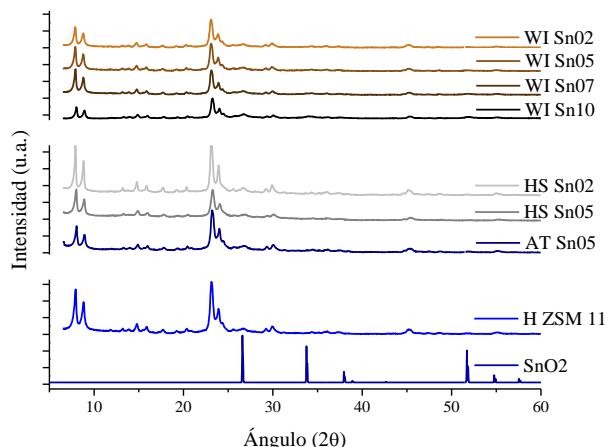
## Actividad catalítica

La reacción de isomerización de DHA (Aldrich 97%) a alquil lactatos se llevó a cabo en un vial de vidrio de 2 ml a 100°C con presión autogenerada por 4 h con agitación constante. Se utilizó etanol (Cicarelli 99,5%) como medio de reacción, 16 mg de catalizador y 24 mg de DHA (Dapsens, 2014). El análisis y cuantificación de los productos resultantes se realizó en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar modelo ZB-1 de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro.

## Resultados y discusión

### Caracterización de los catalizadores

El análisis por XRD confirma la estructura del tipo ZSM-11 para todos los materiales estudiados en el presente trabajo (Figura 1). Comparando los difractogramas con el patrón de difracción del óxido de estaño (IV) (SnO<sub>2</sub>) no se observa la fase cristalina de SnO<sub>2</sub>. Lo que se puede deber a que las especies Sn se encuentran formando pequeños dominios de SnO<sub>2</sub> no detectados por XRD, aún para contenidos de SnO<sub>2</sub> cercanos al 10%p/p.



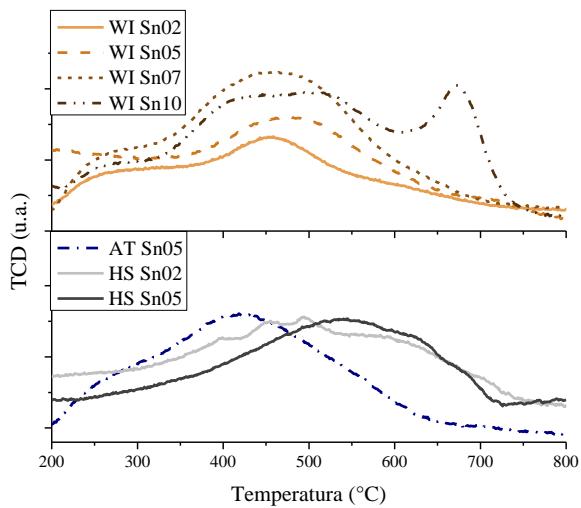
**Figura 1.** Patrones de XRD de las Sn-ZSM-11

**Tabla 1.** Caracterización Fisicoquímica

Catalizador	Cristalinidad Relativa	Área Superficial	V <sub>total</sub>	V <sub>micro</sub>	Sn	Si/Al
	XRD	BET	t-Plot	t-Plot	ICP	ICP
	[%]	[m <sup>2</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[%]	
H ZSM 11	100	361	0,217	0,126	--	23,9
WI Sn02	86	357	-	-	1,4	24,8
WI Sn05	93	363	-	-	4,2	22,5
WI Sn07	83	328	-	-	7,0	22,9
WI Sn10	56	313	-	-	10,5	23,1
HS Sn02	100	302	0,196	0,106	1,9	-
HS Sn05	92	325	0,236	0,087	4,9	-
AT Sn05	100	389	0,307	0,105	5,0	22,2

El análisis de ICP en los materiales obtenidos comprueba que las cantidades calculadas inicialmente en la preparación de los catalizadores generaron el resultado esperado de incorporación de estaño, cualquiera sea el método utilizado. A su vez, la relación Si/Al no sufrió modificaciones luego de los distintos tratamientos realizados (Tabla 1).

La Figura 2 muestra los espectros de TPR, todas las muestras presentan perfiles similares que consisten en un hombro alrededor de los 300°C y un pico cercano a los 480°C estos picos pueden atribuirse a la reducción de las especies superficiales vecinas a los enlaces Sn-O y a la reducción de  $\text{Sn}^{+4}$  a  $\text{Sn}^{+2}$ , respectivamente (Haneda, 2001). La muestra impregnada con un 10% de Sn presenta también un pico marcado a 680°C, correspondiente a la reducción de  $\text{Sn}^{+2}$  a  $\text{Sn}^0$ . El corrimiento de los picos hacia menores temperaturas indicaría una menor interacción del metal con la superficie de la zeolita soporte, como el caso de la muestra sometida a tratamiento alcalino.

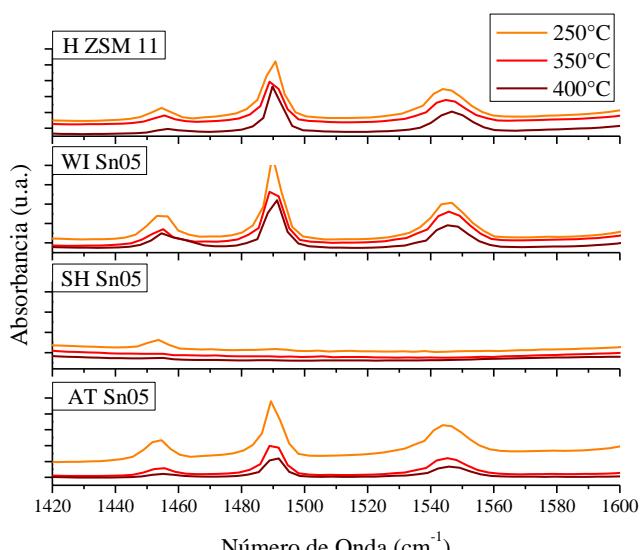


**Figura 2.** Espectros de Reducción a temperatura Programada

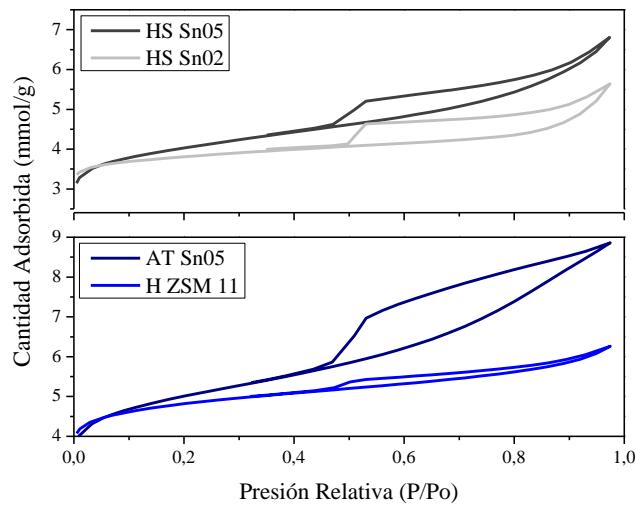
Los valores de área superficial BET (Tabla 1) determinadas para las muestras WI y HS resultaron ser menores que las de la matriz zeolítica. Dicho comportamiento puede deberse al bloqueo de poros producido por las especies de Sn incorporada durante los tratamientos. Para el caso de la muestra sometida a tratamiento alcalino (AT) se puede observar un incremento del valor de área superficial.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 3) muestran curvas tipo II, según la clasificación de la IUPAC (Thommes, 2015), característica de adsorbentes microporosos. La forma de la curva es el resultado de adsorción mono- y multicapa sin restricción hasta altos valores de  $P/P_0$ . La curvatura gradual a bajos valores de  $P/P_0$  indica la superposición de la cobertura de monocapas y el inicio de la adsorción de múltiples capas. Por otro lado, se observan ciclos de histéresis tipo H4. Este comportamiento es típico de agregados zeolíticos y zeolitas mesoporosas. De este estudio también se observa un aumento del volumen total de poros luego del tratamiento alcalino (muestra AT Sn05) respecto de la matriz protonada (H ZSM 11), confirmando los resultados anteriores.

La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos presentes en las muestras se investigó por FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente, y desorbida a 250°C, 350°C y 400°C.



**Figura 4.** Espectros FTIR de piridina adsorbida a temperaturas crecientes.



**Figura 3.** Isotermas de Adsorción de Nitrógeno

**Tabla 2.** Cuantificación de sitios ácidos

Catalizador	Sitios ácidos totales <sup>a</sup>	L/B <sup>b</sup>
	[mm de Py/g]	
H ZSM 11	82,64	0,109
WI Sn02	76,19	0,236
WI Sn05	90,83	0,360
WI Sn07	98,18	0,294
WI Sn10	77,90	0,299
HS Sn02	0,57	6,483
HS Sn05	0,89	6,558
AT Sn05	37,35	0,135

<sup>a</sup> Sitios ácidos totales determinados desde el espectro de desorción de piridina a 400°C,

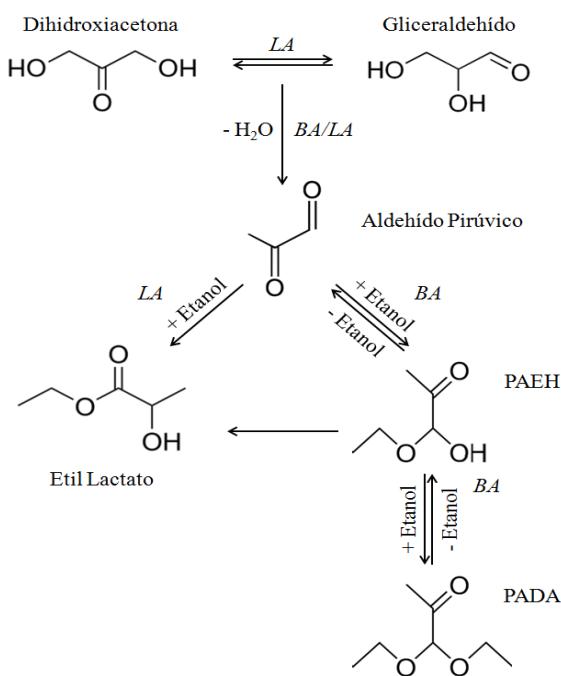
<sup>b</sup> L/B (relación sitios ácidos de Lewis y Brönsted).

En la Figura 4 se presentaron los espectros de las muestras con un contenido de estaño del 5% y de la matriz protonada a modo de comparación. La evolución de los sitios con la temperatura da cuenta de la fuerza de los mismos. El pico a  $1445\text{ cm}^{-1}$  se asocia a los sitios de Lewis, y el de  $1545\text{ cm}^{-1}$  con la acidez de Brönsted, siendo esta última superior en todos los casos salvo para las muestras obtenidas por síntesis hidrotérmica. En la Tabla 2 se presenta la cuantificación de sitios ácidos totales y la relación entre sitios ácidos de Lewis y Brönsted.

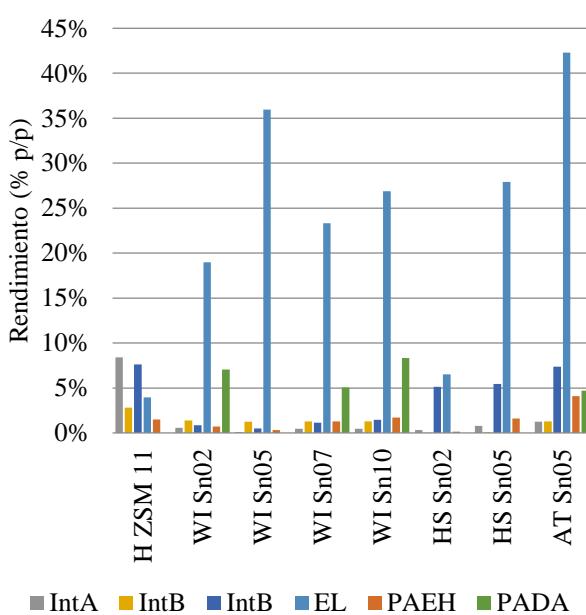
### Isomerización de DHA a etil lactato

Para el estudio de la obtención de etil lactato a partir de la isomerización catalítica de DHA, con alcohol etílico como solvente, se analizó el efecto del método de incorporación de estaño así como el porcentaje de catión efectivamente incorporado en la matriz zeolítica en la conversión del reactivo.

El mecanismo de reacción que conduce a la generación de EL y a los otros productos, se presenta en el Esquema 1. Las etapas involucradas consisten en primera instancia en la isomerización de DHA al gliceraldehído (GLA), con las condiciones experimentales utilizadas el equilibrio se vería desplazado hacia la DHA (Dapsens, 2014). La etapa siguiente consiste en la deshidratación de la DHA y GLA para dar aldehído pirúvico (PA). El PA puede luego convertirse por incorporación de una molécula de etanol en lactato de etilo (EL), o en hemiacetal del aldehído pirúvico (PAEH) y dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA). Posteriormente el PAEH por isomerización puede generar EL.



**Esquema 1.** Mecanismo de reacción



**Figura 5.** Rendimientos a los productos principales obtenidos.

En la Figura 5 se observan los rendimientos a los productos principales obtenidos, así como algunos intermedios (aún no identificados) IntA, IntB y IntC. Los porcentajes de rendimientos a los productos e intermedios empleando la zeolita H ZSM 11 son menores al 10% p/p. Mientras que al emplear las versiones modificadas con Sn los rendimientos se han visto incrementados, excepto para la muestra HS Sn02, este resultado puede adjudicarse al menor valor de área superficial.

Se observa un comportamiento distinto de acuerdo al tipo de incorporación de estaño. Para el caso de zeolitas impregnadas el rendimiento mayoritario a EL se presenta al emplear la muestra WI Sn05 (cercano al 40 %p/p). Esta carga de Sn se confirma como óptima en los materiales obtenidos por síntesis hidrotérmica. El material expuesto a tratamiento alcalino presenta el mejor rendimiento con valor superior al 50% p/p.

El tipo de sitio ácido, Brönsted o Lewis, juega un rol fundamental en la obtención de EL y/o otros productos oxigenados. Así es que los sitios ácidos de naturaleza Lewis favorecen la producción de EL como producto final, mientras que los de Brönsted conducen a la generación de PAEH. Lo mencionado anteriormente se condice con los resultados de actividad catalítica donde se observan rendimientos mayoritarios a EL al emplear las zeolitas WI, HS y AT con una carga de 5%p/p de Sn, que son las muestras con mayor relación L/B. Mientras que para la muestra sometida a tratamiento alcalino (AT Sn05) el mayor rendimiento obtenido al producto deseado y a PAEH se debería a un efecto sinérgico entre acidez de Bronsted y Lewis, el mayor valor de área superficial y volumen total de poro.

Se infiere entonces que la isomerización de DHA hacia el producto de interés estaría favorecida por a la presencia de estaño, la cristalinidad de las matrices, el tipo de acidez y el tamaño de los poros de la matriz.

## Conclusiones

Las zeolitas modificadas con Sn se prepararon por impregnación por humedad incipiente, síntesis hidrotérmica y tratamiento alcalino. Los materiales preparados presentaron mayores relaciones L/B que la zeolita H ZSM 11; promoviendo la conversión de DHA y etanol en EL en condiciones suaves de reacción.

La caracterización de los materiales confirmó la estructura tipo ZSM 11 para todas las muestras la cantidad efectiva de estaño incorporado. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno muestran curvas características de materiales microporosos, por otro lado, se observan ciclos de histéresis típicos zeolitas mesoporosas en los materiales sometidos a tratamiento alcalino y síntesis hidrotérmica. De este estudio también se observa un aumento del volumen total de poros de la muestra AT Sn05 respecto de la matriz protonada, confirmando los resultados anteriores.

Los mayores rendimientos a lactato de etilo, se obtuvieron cuando se emplearon Sn-ZSM-11 con una carga del 5%p/p del catión metálico. La reacción que fue catalizada por el material obtenido por tratamiento alcalino exhibió un rendimiento superior al 50% p/p.

## Referencias

- Chu, P. U.S. Patent No. 3,709,979. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. 9 Jan. 1973.
- Corma, A., Domine, M. E., Nemeth, L., & Valencia, S. (2002). Al-free Sn-beta zeolite as a catalyst for the selective reduction of carbonyl compounds (Meerwein– Ponndorf– Verley reaction). *Journal of the American Chemical Society*, 124(13), 3194-3195. doi.org/10.1021/ja012297m.
- Corma, A., Domine, M. E., & Valencia, S. (2003). Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite. *Journal of Catalysis*, 215(2), 294-304. doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00014-9.
- Dapsens, P. Y., Kusema, B. T., Mondelli, C., & Pérez-Ramírez, J. (2014). Gallium-modified zeolites for the selective conversion of bio-based dihydroxyacetone into C1–C4 alkyl lactates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388, 141-147. doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.032.
- Dapsens, P. Y., Mondelli, C., & Pérez-Ramírez, J. (2015). Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7025-7043. DOI:10.1039/C5CS00028A.
- Haneda, M., Ohzu, S. I., Kintaichi, Y., Shimizu, K. I., Shibata, J., Yoshida, H., & Hamada, H. (2001). Sol-Gel Prepared Sn-Al2O3 Catalysts for the Selective Reduction of NO with Propene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 74(11), 2075-2081. doi.org/10.1246/bcsj.74.2075.
- Lari, G. M., Dapsens, P. Y., Scholz, D., Mitchell, S., Mondelli, C., & Pérez-Ramírez, J. (2016). Deactivation mechanisms of tin-zeolites in biomass conversions. *Green Chemistry*, 18(5), 1249-1260. DOI:10.1039/C5GC02147B.
- Mal, N. K., Ramaswamy, V., Ganapathy, S., & Ramaswamy, A. V. (1995). Synthesis of tin-silicalite molecular sieves with MEL structure and their catalytic activity in oxidation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 125(2), 233-245. doi.org/10.1016/0926-860X(95)00021-6.
- Molinero, M., Román-Leshkov, Y., & Davis, M. E. (2010). Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(14), 6164-6168. doi.org/10.1073/pnas.1002358107.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. doi.org/10.1515/pac-2014-1117.

# Degradación de contaminantes emergentes presentes en efluentes acuosos, empleando catalizadores tipo ferritas

## Degradation of emerging pollutants present in aqueous effluents using ferrite type catalysts

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Ing. María Verónica Gerbaldo**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ – UTN – CONICET)

mgerbaldo@frc.utn.edu.ar

Director/es:

**Directora: Dra. Mónica E. Crivello**

**Co-directoras: Dra. Silvia N. Mendieta, Dra. Verónica R. Elías**

### Resumen

Se sintetizaron óxidos mixtos tipo ferrita siguiendo el método de Pechini modificado. Se obtuvieron cuatro series variando el catión +2: Co, Cu, Zn y Ni y su temperatura de calcinación (600°C, 800°C y 1000°C).

Se caracterizaron las estructuras de los mismos por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa se calcularon las energías de corte. Exceptuando la ferrita de Zn calcinada a 1000°C, todos los materiales serían potencialmente activos en procesos fotocatalíticos empleando radiación visible, ya que su energía de corte es inferior a 3 eV. Las propiedades magnéticas se evaluaron mediante un magnetómetro de muestra vibrante. En general las muestras presentaron buenas propiedades magnéticas. El aumento de la temperatura de calcinación mejora la magnetización de saturación de las muestras con Cu mientras que, en las series de Co, Ni y Zn disminuye. El campo coercitivo de las ferritas de Co y Cu disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación, en cambio en las ferritas de Zn se observó un leve aumento. Las ferritas de Ni no mostraron variaciones significativas, pudiéndose encontrar en un régimen superparamagnético.

Se evaluaron catalíticamente las ferritas de Co y Zn calcinadas a 800°C en procesos foto-Fenton heterogéneo para la degradación de diclofenac sódico. Se obtuvo una degradación del 100% del contaminante con ambos materiales en los primeros 15 minutos de fotoreacción empleando una lámpara UV-germicida de 8W y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Utilizando la ferrita de Co, se logró una mineralización del 86% del carbono orgánico total en 4 horas de fotoreacción.

Palabras claves: Ferritas, Foto-degradación, Contaminantes Emergentes, Diclofenac sódico.

### Abstract

Oxides like ferrites were sintetized by Pechini method modified. Four series were obtained, one for each metal: Co, Cu, Zn y Ni varying the calcination temperature (600°C, 800°C and 1000°C).

The structures were characterized by X ray diffraction and scanning electron microscopy. The band gap energy was calculated by the Uv-vis spectra with diffuse reflectance. Except the highest calcined temperature Zn ferrite, may be possible to activate the samples with visible light in photocatalytic processes due to their band gap energy are low than 3 eV. Magnetic properties were evaluated by vibrant sample magnetometer. If the calcination temperature increases, the magnetic saturation increases in Cu ferrites. Although, in Co, Ni and Zn ferrites its decreases. The coercivity in Co and Cu ferrites decreases as the calcination temperature increases while in Zn ferrites increases. Ni ferrites do not show significant variations they could be in a superparamagnetic state.

Co and Zn ferrites calcined at 800°C were evaluated as a catalyst in Photo-Fenton heterogeneous process to sodium diclofenac degradation. Both materials degraded 100% of pollutant in first 15 minutes of the photoreaction using Uv-germicide lamp and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Co ferrite mineralised the 86% of total organic carbon in 4 hours of photoreaction.

Keywords: Ferrites, Photo-degradation, Emerging pollutants, Sodium diclofenac.

## Introducción

El propósito principal de la tesis doctoral es la degradación de contaminantes emergentes (CE) presentes en efluentes acuosos mediante procesos de catálisis heterogénea. Para ello, se emplearán técnicas de oxidación avanzada tales como la tecnología foto-Fenton heterogénea y procesos catalíticos de oxidación húmedos.

Desde hace algunos años se habla de los CE, los mismos son sustancias químicas sintéticas o de origen natural que comúnmente no se encuentran monitoreadas ni reguladas, pero pueden causar efectos adversos para la ecología y la salud humana. Entre estos contaminantes se incluyen compuestos de distinto origen y naturaleza química, como fármacos, productos de higiene personal, productos de uso industrial, entre otros. [1]. De todos los CE, los que probablemente producen mayor preocupación son los fármacos, por lo que su estudio se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud, la Agencia para la Protección del Medio Ambiente o la Comisión Europea. El problema radica en que la mayoría de los fármacos están diseñados de manera tal que mantengan su estructura química y sean lo suficientemente estables para realizar su trabajo terapéutico; pero esta propiedad les permite permanecer en el ambiente durante largos períodos de tiempo [2]. Además, se consideran compuestos orgánicos refractarios porque poseen una degradación biológica muy lenta o tienden a resistir tratamientos convencionales, sin lograr la descomposición de los mismos. Así, dentro de las tecnologías que pueden ser empleadas para el tratamiento de efluentes acuosos con contaminantes orgánicos, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) han surgido como una tecnología prometedora en el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos refractarios [3].

El diclofenac sódico pertenece al grupo de los CE, proviene de la industria farmacéutica, es empleado como analgésico y antinflamatorio. Se utiliza ampliamente para una gran variedad de tratamientos como dolor menstrual, la rigidez causada por la artritis y gota, o el dolor post quirúrgico y post parto. Si bien los niveles de detección encontrados en medios acuosos raramente exceden los  $\mu\text{g/L}$ , su presencia en concentraciones tanto bajas como altas puede causar consecuencias toxicológicas nocivas afectando, generalmente, la biota acuática [4, 5].

Las ferritas tienen una estructura de espinela, compuesta de óxidos dobles de elementos metálicos con la siguiente relación química:  $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3$ . La fórmula general corresponde a  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , siendo A un metal con estado de oxidación +2, tal como los metales de transición, y B un elemento con estado de oxidación +3 [6]. Presentan diversos usos en función de sus propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas. Su empleo como catalizadores se encuentra en recientes estudios debido al excelente desempeño en reacciones de síntesis y procesos oxidativos como la deshidrogenación de hidrocarburos, la descomposición de alcoholes, de peróxido de hidrógeno o la reducción de dióxido de carbono entre las principales. La actividad catalítica de estos materiales depende de la naturaleza de los cationes presentes en los óxidos y la distribución de las cargas en la estructura [7]. Estos compuestos pueden obtenerse por diversos métodos: sol-gel, coprecipitación, procesos hidrotérmicos o el método de combustión. El proceso sol-gel también conocido como método de los precursores poliméricos fue desarrollado por Pechini en 1967 y, frente a los otros métodos de síntesis presenta la ventaja que permite obtener óxidos complejos y estequiométrias controlables a menores tiempos de calcinación [8]. Estas estructuras tienen propiedades semiconductoras, absorben fotones a longitudes de onda inferiores a su energía de corte (EC). La EC es la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Dicha excitación produce la formación de un par electrón-hueco en el material. La magnitud de la energía de corte de cada material determina la longitud de onda con la que debe ser irradiado para lograr su activación. La posibilidad de emplear energía solar para excitar el material ocurre cuando la energía de corte del mismo es inferior a 3eV. [9]. Una de las características más importantes en la evaluación de un catalizador para su aplicación industrial es su capacidad para recuperarse eficientemente después de la reacción. La característica magnética inherente de estos materiales permite una separación simple y eficiente de la mezcla de reacción, minimizando así los procedimientos de tratamiento requeridos.

En el presente trabajo se presentan los resultados de la síntesis de cuatro series de ferritas con diferentes metales divalentes sintetizadas por el método Pechini con modificaciones en los tiempos y temperaturas de síntesis y calcinación. Cada serie se compone de óxidos de igual catión  $\text{A}^{+2}$  (Co, Cu, Ni y Zn) y calcinados a diferentes temperaturas ( $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ ) con el objeto de evaluar cómo varían las propiedades de los sólidos. Dichos materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría UV-vis con reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido (SEM) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Posteriormente, los catalizadores de Co y Zn calcinados a  $800^\circ\text{C}$  fueron evaluados en la degradación de diclofenac sódico mediante un proceso foto-Fenton heterogéneo empleando radiación Uv-germífica y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## Resultados

### Síntesis de materiales

Los materiales se sintetizaron por el proceso sol-gel mediante el método de Pechini modificado. Las fuentes de metales empleadas (Fe, Zn, Ni, Co y Cu) fueron sales de nitratos hidratados ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Se utilizó ácido cítrico y etilenglicol para la formación del éster. Los metales se

colocaron en relación molar  $A^{+2}:B^{+3}$  2:1, manteniendo el Fe como metal trivalente; por otro lado, la relación ácido: alcohol utilizada fue 1:4.

La síntesis se llevó a cabo disolviendo ácido cítrico en 50mL de agua destilada a 60°C con agitación. A la misma se le adicionó la sal de hierro. Una vez disueltos todos los componentes, se agregó la solución del metal divalente disuelto en 50mL de agua destilada. Se mantuvo en agitación durante 2 horas en sistema con reflujo a 60°C. Pasado este tiempo se agregó el etilenglicol. Inmediatamente después, se elevó la temperatura del sistema a 300°C. Al comenzar la ebullición, se quitó el sistema de reflujo, formándose un gel en el proceso. El mismo se calcinó en mufla a 450°C durante 2 horas, obteniéndose una espuma sólida que fue molida en mortero hasta lograr un polvo fino. Dicho polvo fue nuevamente calcinado durante 6 horas a 600°C, 800°C y 1000°C para cada uno de los metales empleados.

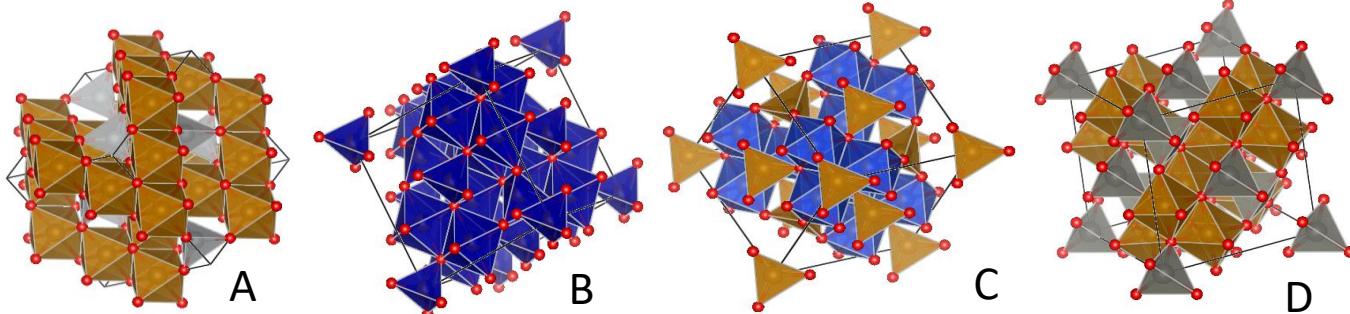


Figura 1. Estructuras. (A)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; (B)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; (C)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; (D)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

### Caracterización

#### Difracción de Rayos X

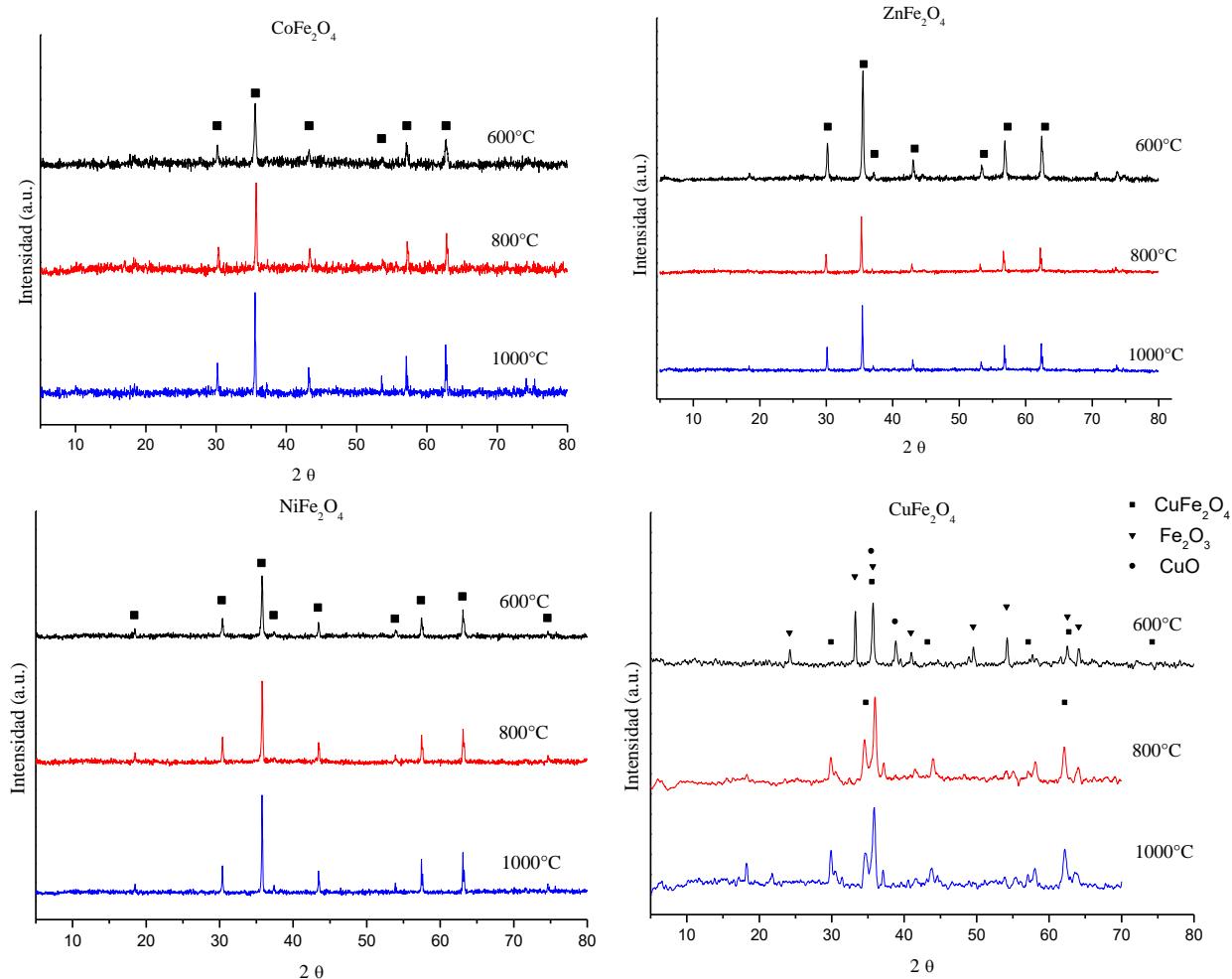


Figura 2. Patrones DRX de las ferritas obtenidas. (■) espinelas ( $AB_2\text{O}_4$ ); (▼)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (●)  $\text{CuO}$ .

Por medio de DRX se analizó la estructura de los materiales obtenidos en un equipo X'Pert Pro-PANalytical, con irradiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54\text{\AA}$ ; en el rango  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $80^\circ$ . En la Figura 2 se muestran los difractogramas correspondientes a cada serie de ferritas. Las posiciones de los picos se contrastaron con la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD). El patrón correspondiente a la estructura tipo espinela genérica ( $AB_2\text{O}_4$ ) se encuentra

demarcada con el símbolo (■), coincidiendo con las siguientes ferritas sintetizadas: ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (01-073-1963), CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (00-002-1045), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (01-086-2267), CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (00-003-0870). En la muestra que contiene Cu calcinada a 600°C se observaron, aparte de la fase espinela, las fases Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▼) (01-079-0007), y CuO (●) (00-041-025). En todos los materiales sintetizados, salvo aquellas que contienen Cu, mejora la cristalinidad a medida que aumenta la temperatura de calcinación.

#### UV-Vis con reflectancia difusa

Tabla 1: Energías de Band Gap

Serie	T cal (°C)	EC (eV)
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	600°C	1,93
	800°C	1,95
	1000°C	3,15
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	600°C	1,55
	800°C	1,02
	1000°C	0,62
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	600°C	1,89
	800°C	1,08
	1000°C	0,83
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	600°C	1,55
	800°C	1,45
	1000°C	1,56

La EC de los materiales fue calculada con el espectro UV-visible con reflectancia difusa, los mismos se realizaron en un espectrómetro Jasco UV-visible V-650. Los valores fueron obtenidos de la gráfica de  $(h\mu * KM)^2$  vs  $(h\mu)$  [9]. En las ferritas sintetizadas con zinc, la EC aumenta al incrementarse la temperatura de calcinación, indicando que dichos materiales deberán ser irradiados con una energía de mayor longitud de onda para lograr excitar sus electrones. En la serie de níquel se observa que la temperatura de calcinación no afecta a dicho parámetro. Finalmente, la energía de corte de las espinelas de cobre y cobalto disminuye cuando son calcinadas a mayor temperatura. Exceptuando la ferrita de Zn calcinada a 1000°C, se observa que todos los materiales podrían ser excitados mediante luz visible siendo capaces de actuar como fotocatalizadores ya que poseen una EC inferior a 3eV [9].

#### Magnetometría de muestra vibrante

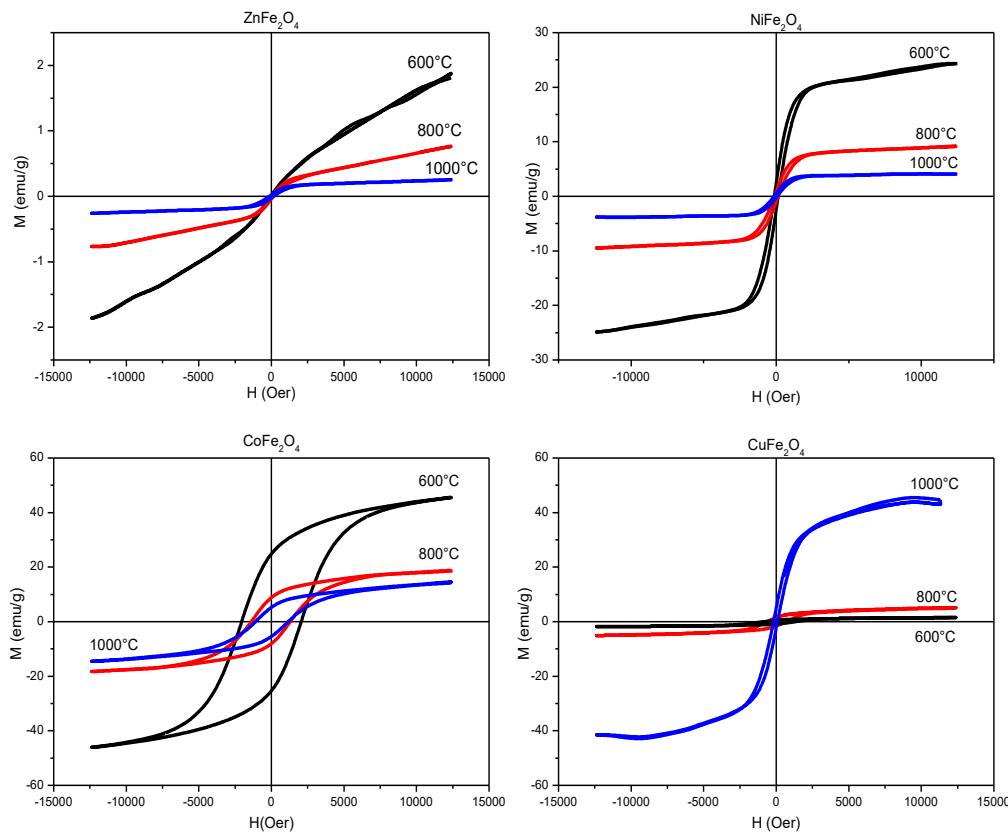


Figura 3. VSM de las síntesis realizadas.

Las propiedades magnéticas se evaluaron en un equipo LakeShore 7300, a temperatura ambiente, el cual aplica un campo magnético máximo de 1,3 T. En la Figura 3 se muestran las curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente para las muestras sintetizadas. A medida que aumenta la temperatura de calcinación, la magnetización de saturación de la serie de Cu aumenta mientras que, en las series de Co, Ni y Zn disminuye. La ferrita de Zn calcinada a 600°C exhibe un comportamiento predominantemente paramagnético mostrando una

coercitividad despreciable y ausencia de saturación; mientras que el comportamiento predominante del material calcinado a 1000°C es ferromagnético.

El campo coercitivo en las ferritas de Co y Cu disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación de las muestras. En cambio, las ferritas de Zn presentan un pequeño aumento debido a que sería un material ferromagnético. Los materiales con Ni no se presentaron variaciones significativas; podrían encontrarse en régimen superparamagnético.

### Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes SEM, mostradas en la Figura 4, fueron tomadas en un equipo Carl Zeiss Sigma operado a 2 Kv. Las muestras fueron metalizadas con oro. Todos los materiales presentaron una morfología aglomerada tipo esponja, con huecos y espacios vacíos, propio de la combustión generada en el método de síntesis. Además, es posible observar una mayor formación micro estructural en las ferritas sintetizadas con Cu y Zn.

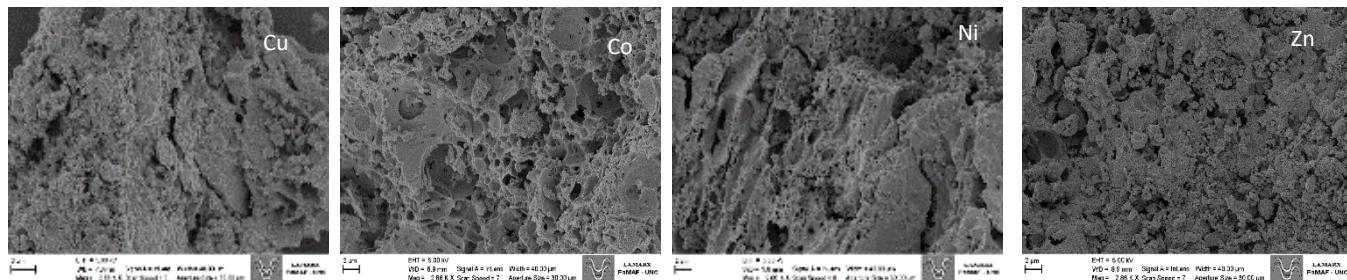


Figura 4. Imágenes SEM de las ferritas calcinadas a 600°C.

### Evaluación de Catalizadores: degradación de Diclofenac Sódico

En esta instancia se evaluaron las ferritas de Co y Zn calcinadas a 800°C en un proceso foto-Fenton heterogéneo. El sistema de reacción consiste en un reactor de doble tubo de 500 mL de capacidad. Por el tubo interior se aloja la fuente de radiación, una lámpara Uv-visible germicida de 8W de potencia. Por el ánulo circula el medio reaccionante. La solución es recirculada mediante una bomba peristáltica Longer Pump, con motor YT600-1J y cabezal desmontable YZ35-13 con el objeto de reducir las zonas muertas y refrigerar el sistema. Para esto, el sistema cuenta con un refrigerante tubular (Figura 5).

La reacción se compone de un período de adsorción y otro de fotoreacción. Durante el primer período se ponen en contacto la solución de contaminante (40 ppm de diclofenac en agua destilada) y el catalizador en una concentración de 0.2 g/L. Esta solución se mantiene en agitación al abrigo de la luz durante 60 minutos. Durante este período, se toma una muestra al inicio (M0) y una al final (M60). Completado el tiempo de agitación, se pasa la solución al sistema de reacción. Inmediatamente se agrega el volumen de oxidante (0.3 mL), se enciende la lámpara y comienza el período de fotoreacción. Durante esta etapa se toma una muestra al inicio (M0 luz) y luego se toman alícuotas cada 30 o 60 minutos. A todas las muestras se les mide pH y concentración de contaminante. Además, entre el inicio y fin de la reacción, se monitorea el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la mineralización del carbono orgánico total (TOC). Finalmente, el catalizador es recuperado del medio de reacción mediante un proceso de filtración.

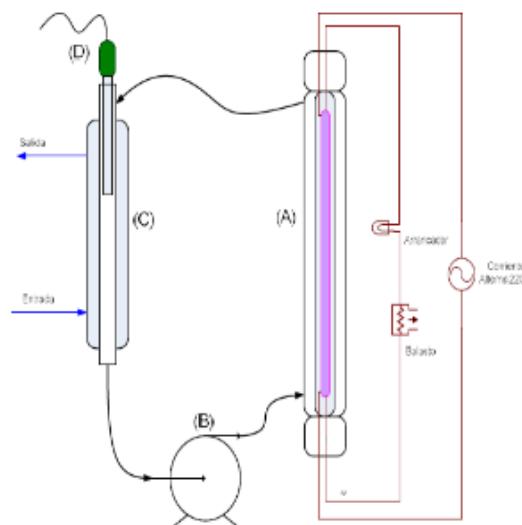


Figura 5. Sistema de reacción. (A) Fotoreactor; (B) Bomba peristáltica; (C) Refrigerante; (D) Toma de muestra y control de pH.

La reacción se compone de un período de adsorción y otro de fotoreacción. Durante el primer período se ponen en contacto la solución de contaminante (40 ppm de diclofenac en agua destilada) y el catalizador en una concentración de 0.2 g/L. Esta solución se mantiene en agitación al abrigo de la luz durante 60 minutos. Durante este período, se toma una muestra al inicio (M0) y una al final (M60). Completado el tiempo de agitación, se pasa la solución al sistema de reacción. Inmediatamente se agrega el volumen de oxidante (0.3 mL), se enciende la lámpara y comienza el período de fotoreacción. Durante esta etapa se toma una muestra al inicio (M0 luz) y luego se toman alícuotas cada 30 o 60 minutos. A todas las muestras se les mide pH y concentración de contaminante. Además, entre el inicio y fin de la reacción, se monitorea el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la mineralización del carbono orgánico total (TOC). Finalmente, el catalizador es recuperado del medio de reacción mediante un proceso de filtración.

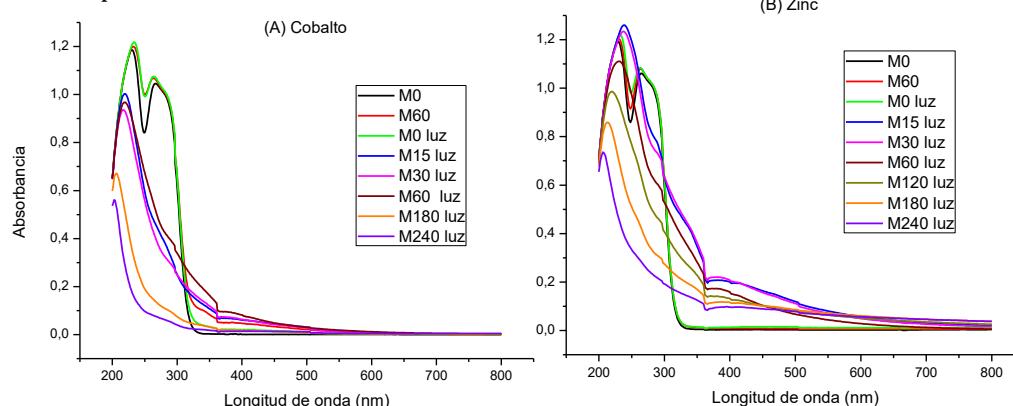


Figura 6. Resultados de las reacciones de degradación: (A) Cobalto, (B) Zinc.

**Tabla 2: Carbono Orgánico Total (ppm)**

Catalizador	M0	M240luz
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	27.89	6
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	27,7	3,9

En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos para la degradación de diclofenac sódico. Como se puede observar, la molécula es completamente degradada en los primeros 15 minutos de fotoreacción ya que la banda observada entre 260 y 280 nm desaparece.

**Tabla 3: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ppm)**

Catalizador	M0luz	M240 luz
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	146,24	19.40
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	185,82	17

## Conclusiones

Se sintetizaron ferritas de Co, Cu, Ni y Zn por el método de Pechini con modificaciones. Se obtuvieron cuatro series de óxidos, variando la temperatura de calcinación para cada catión divalente (600°C, 800°C y 1000°C).

Los materiales fueron caracterizados por DRX encontrándose, en todos los casos, la estructura de spinela típica de las ferritas. La serie de Cu presentó, a 600°C, las fases Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO segregada de la estructura spinela.

La energía de corte indica que todos los materiales podrían ser activados mediante radiación visible ya que su EC es menor a 3 eV; exceptuando la ferrita de Zn calcinada a 1000°C que supera dicho valor. Los materiales sintetizados serían potencialmente activos en procesos photocatalíticos.

Las spinelas sintetizadas presentaron buenas propiedades magnéticas, excepto el material de Zn a 600°C, la cual mejora con el aumento de la temperatura de calcinación. Las ferritas de Co y Cu manifiestan una disminución del campo coercitivo a medida que aumenta la temperatura de calcinación, en cambio en las de Zn, se observa un leve aumento. Por otra parte, los materiales de Ni no presentaron variaciones significativas por lo que podrían encontrarse en un régimen superparamagnético. Dicha propiedad será de gran utilidad en la separación del medio de reacción al emplear los materiales como catalizadores.

Se evaluaron catalíticamente las ferritas de Co y Zn calcinadas a 800°C en un proceso foto-Fenton heterogéneo bajo radiación UV-germicida con una lámpara de 8W y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación de diclofenac sódico. Ambos materiales lograron el 100% de degradación en los primeros 15 minutos de fotoreacción. Empleando la ferrita de Co se logró un 86% de mineralización del TOC en 4 horas de fotoreacción.

## Referencias

- [1] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. Ploeg, S. Zee, C y Ritsema C. J. (2015). Emerging pollutants in the Environment: A challenge for water resource management. International Soil and Water Conservation Research, 3(1), 57-65. doi: 10.1016/j.iswcr.2015.03.002
- [2] P. Roberts y K. Thomas. (2006). The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. Sc Total Environ, 356, 143– 153. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.04.031
- [3] Pignatello, J.J., Oliveros, E. and Mackay, A. (2006) Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36, 1-84. doi:10.1080/10643380500326564
- [4] H. Bagheria, A. Afkhamib y A. Noroozic. (2016). Removal of Pharmaceutical Compounds from Hospital Wastewaters Using Nanomaterials: A Review. Analytical and Bioanalytical Chemistry Research, 3 1-18. doi: 10.22036/abcr.2016.12655
- [5] K. Kummerer. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. Chemosphere 45, 957-969. doi: 10.1016/s0045-6535(01)00144-8
- [6] C. Estrada-Moreno, F. Caballero-Briones, C. Guarneros-Aguilar y M. Pacio-Castillo (2017). Síntesis por el método Pechini y caracterización estructural, óptica y termoeléctrica de CuAlO<sub>2</sub>. Superficies y Vacío, 30(3) 40-45.
- [7] L. Ma, R. Wu, H. Liu, W. Xu, L. Chen y S. Chen. (2011). Solid State Science, 13(12) 2172-2176.
- [8] M. H. Cotillo, G. Picasso y R. Sun-Kou. (2017). Catalizadores basados en NixFe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno. Soc. Quím. Perú, 83(1), 91-105.
- [9] A.B. Murphy. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. Solar Energy Materials & Solar Cells, 91, 1326–1337. doi: 10.1016/j.solmat.2007.05.005.

# Estudio de aleaciones con alto contenido en níquel procesadas mediante manufactura aditiva

## Research on high nickel content alloys processed by additive manufacturing

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Pedro Martín Lerman**

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba

pedro.lerman@ar.mahle.com

Director/es:

**Mirco Chapetti**

**Roberto Lucci**

### Resumen

La manufactura aditiva es una técnica de fabricación en franca expansión. Naturalmente y como cualquier otro proceso productivo, su aplicabilidad posee ciertas limitaciones. Sin embargo, aún existen gaps de factibilidad que podrían ser superados como por ejemplo aquellos presentes en sectores productivos de alto volumen y bajos márgenes de rentabilidad. La presente investigación intenta generar un aporte incremental que permita expandir sus posibilidades de aplicación, especialmente cuando se consideran componentes de alta criticidad y exigencia termomecánica. Para ello, dos objetivos clave serán considerados, el desarrollo de un material de relación costo-performance superior a los ya existentes y la optimización en su productividad respecto al estado del arte.

En esta publicación se detallan las actividades delineadas a fin de desarrollar los parámetros específicos de procesamiento de la aleación NCF 3015 mediante técnicas de manufactura aditiva del tipo “Fusión Selectiva por Láser” (SLM).

Palabras claves: Manufactura aditiva, aleaciones intermedias, NCF 3015, reducción de costos.

### Abstract

Additive manufacturing is a frankly expanding manufacturing technique. Like any other productive process, its applicability has certain limitations. However, there are still feasibility gaps that could be overcome like those found in high volume - low profit margin productive fields. This research intends to provide an incremental contribution which would lead to expand its application possibilities. In this sense, two key objectives will be considered, the development of a cost-effective material suitable to be processed by additive manufacturing and the productiveness optimization with respect to the state of the art.

This publication details the outlined activities intended to develop specific process parameters to additive manufacture the alloy NCF 3015 by means of “Selective Laser Melting (SLM)”

Keywords: Additive manufacturing, intermediate Nickel alloys, NCF 3015, cost reduction.

### Introducción

La manufactura aditiva es una técnica de producción innovadora, de carácter disruptivo, que consiste en la fabricación de componentes partiendo de materias primas en forma de polvo, alambre o láminas, los cuales son

consolidados a través de un proceso que se gesta capa a capa [1-2]. Al compararla con las técnicas convencionales de fabricación, puede decirse que prácticamente no existen limitaciones de diseño, posee una eficiencia de material cercana al 100%, los post procesamientos son mínimos y el tiempo de espera entre pedido y recepción es prácticamente despreciable. Sin embargo, no hay razón alguna para pensar en un reemplazo universal de los métodos productivos tradicionales. Por ejemplo, dentro del campo de los componentes metálicos estructurales e independientemente de su extraordinaria potencialidad, existen todavía algunas limitaciones frente a otras técnicas de manufactura lo cual restringe la ampliación de sus fronteras. Ejemplos de ello son los elevados costos de producción, el máximo tamaño de pieza alcanzable y las inferiores propiedades mecánicas frente a los productos forjados. Debido a ello, el crecimiento exponencial registrado en mercados específicos tales como el aeroespacial o el medicinal no ha podido ser extrapolado a la industria automotriz; transformar a este nuevo pilar en un verdadero jugador clave requiere de drásticas optimizaciones tecnológicas no resueltas hasta el momento.

La presente investigación pretende aportar conocimientos específicos sobre dos de las principales restricciones que enfrenta la manufactura aditiva para lograr una franca irrupción en la industria automotriz, el desarrollo de nuevas aleaciones de relación costo-beneficio superior y el aumento en la velocidad de deposición o productividad. Se focalizará en aleaciones de elevadas propiedades termomecánicas como lo es el NCF 3015, un acero de características cercanas a las aleaciones base níquel tradicionales, y en la optimización de las estrategias y técnicas de impresión para la reducción de los tiempos de ciclo sin actuar en detrimento de las propiedades funcionales finales.

## Resultados

Pocos materiales han sido desarrollados para ser producidos mediante manufactura aditiva. Sería de esperarse que incrementar el abanico de posibilidades conllevaría a elevadas inversiones en I+D que no todas las compañías están permitidas a afrontar. Sin embargo, una visión en perspectiva de la problemática podría suponer que tales esfuerzos podrían no ser tan prohibitivos. Por ejemplo, sería factible asumir que para una familia de aleaciones, sus mecanismos metalúrgicos de fusión y solidificación responderían de manera similar. Esto implicaría que, si existiera alguna aleación ya desarrollada, parte del camino a recorrer por sus pares se encontraría develado. Por otro lado, existe una amplia referencia bibliográfica sobre innumerables aleaciones forjadas o coladas que si fuera extrapolada a la técnica de manufactura aditiva permitiría inferir un nivel aproximado en sus propiedades mecánicas finales.

Como punto de partida, considérese el escenario de componentes mecánicos que operan en ambientes muy exigentes tales como los descriptos en la Tabla N° 1:

**Tabla N° 1:** Condiciones funcionales de referencia

Temperatura	>750°C
Esfuerzos	Dinámicos >170 MPa x 1e <sup>7</sup> mínimo
Ambiente	Oxidativo, corrosión en caliente y por condensados, migración y pérdida de elementos de aleación

La aleación Inconel 718 es el material base níquel de referencia para impresión 3D y su efectividad para satisfacer estas demandas operativas está prácticamente asegurada. No obstante, el costo de este material en combinación con las técnicas de impresión 3D excede las posibilidades de sustitución de gran parte de los componentes fabricados por las vías tradicionales. Por el contrario, otros materiales de menor costo y también disponibles para ser procesados mediante manufactura aditiva no logran cumplir con los requisitos funcionales mencionados con anterioridad.

En los últimos años, la industria automotriz ha desarrollado una gama de materiales de alta performance y bajo costo capaces de operar bajo las condiciones funcionales referenciadas. Estas aleaciones, que se ubican entre los aceros inoxidables y las aleaciones base níquel, son conocidas como Aleaciones Intermedias en Níquel o Aceros de alto Níquel. Un ejemplo de ellas es la aleación NCF 3015 [3-4] donde su contenido de este elemento es aproximadamente un 50% menor que el de sus pares base níquel. La tabla N° 2 muestra una comparación entre composiciones químicas nominales de las aleaciones AISI 316, NCF 3015 e Inconel 718.

Dado que no existe plan alguno que considere la provisión seriada de este material para ser procesado mediante manufactura aditiva, por el momento es muy difícil lograr estimar un precio base de referencia. Los proveedores de materias primas, al restringir sus opciones de fabricación a reactores de laboratorio en instalaciones de I+D, solo pueden informar costos a nivel piloto los cuales no reflejan su verdadero potencial. Es posible, sin embargo, reflejar de forma estimativa la posición de esta aleación frente a otros materiales considerando valores disponibles para productos largos laminados. Esta comparación puede observarse en la tabla N° 3 mientras que la tabla N° 4 informa precios de referencia de

distintas aleaciones empleadas en manufactura aditiva y los valores obtenidos para la producción de 100 Kg de NCF 3015 a nivel piloto.

Tabla N° 2: Composición química nominal [%], sin impurezas ni trazas.

Aleación Elemento \	AISI 316L	NCF 3015	Inconel 718
C	0.03 máx.	0,08 máx.	0,08 máx.
Si	0.5	0,5 máx.	0.35
Mn	1	0,5 máx.	0.35
Cr	17.5	14,5	19
Ni	11.5	31,5	52.5
Nb+Ta		0,7	5.1
Mo	2.25	0,75	3.05
Co			1
Ti		2,6	0.9
Al		1,9	0.5
Fe	Balance	Balance	Balance

Valores expresados en porcentaje en peso.

Tabla N° 3: Precio de material por Kg [USD/Kg] en productos largos laminados, solubilizados y rectificados – diámetro 10.5 mm

NCF 3015	17,92 <sup>2</sup>
Nimonic 80 A <sup>1</sup> [5]	27,57 <sup>2</sup>

1. Nimonic 80 A es una aleación base níquel de referencia que puede compararse con el Inconel 718.  
 2. Precios de referencia: Julio 2019, mismo proveedor; datos del proveedor en reserva.

Tabla N° 4: Precio de material [USD/Kg] para manufactura aditiva / SLM / 15-45 µm

316 L <sup>1</sup>	60
Inconel 718 <sup>1</sup>	100
NCF 3015 <sup>2</sup>	390
NCF 3015 <sup>3</sup>	202

1. Proveedor A  
 2. Proveedor A. 2 coladas de atomización, base mínima de compra: 80 Kg.  
 3. Proveedor B. Base mínima de compra: 100 Kg.

Los valores de referencia de los productos forjados indican que la aleación NCF 3015 tiene un costo 35% inferior al de las súper aleaciones base níquel. Por el contrario, al no estar desarrollada para ser procesada mediante manufactura aditiva, su costo aparece entre un 100 y 400% superior a las mismas.

Distinto es el caso de las propiedades físicas, químicas y mecánicas donde se dispone de gran variedad de datos comparativos que respaldan su selección. A nivel informativo, la figura N° 1 muestra datos comparativos de dureza y resistencia a la tracción, ambos en función de la temperatura.

El avance inicial sobre la propuesta doctoral ha implicado atravesar un camino tortuoso, principalmente debido a los elevados costos de fabricación. Sin embargo, se han logrado alcanzar hitos claves y es de suponerse que los grandes obstáculos ya han sido superados. Dos de los más importantes fueron la selección final del proveedor y la compra del material el cual estará disponible a partir de Febrero de 2020. En paralelo y luego de una exhaustiva revisión de los potenciales centros de impresión, se ha logrado seleccionar a aquél que mejor se adapta a las necesidades y posibilidades de esta investigación. A continuación se brindan detalles sobre los avances logrados durante el período 2019. La figura N°2 muestra las actividades troncales descritas en línea temporal.

En referencia a los centros de impresión, la selección se orientó al único proveedor local disponible hasta el momento, CENTEC / INTI Rafaela, el cual cuenta con un equipo de última generación EOS 290 M, capacidad, flexibilidad operativa y costos de servicios acordes al presupuesto disponible. Cabe mencionar que otras opciones en el exterior implicaban erogaciones en el rango de 50.000 a 100.000 dólares.

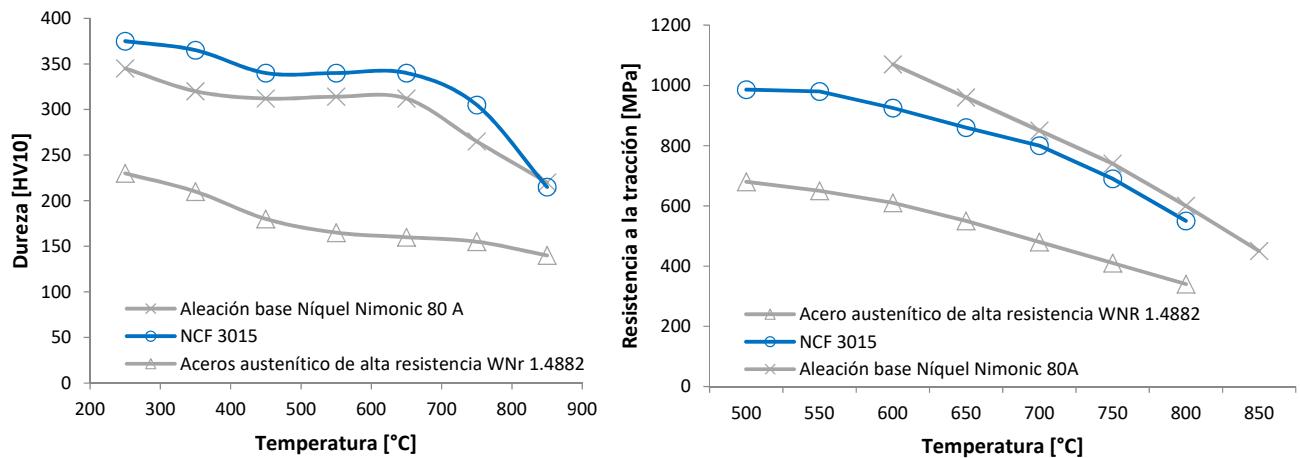


Figura N° 1: Dureza y resistencia a la tracción en función de la temperatura para una aleación base níquel, un acero de alta resistencia y un material intermedio, NCF 3015.



Figura N° 2: Plan de trabajo a corto y mediano plazo.

El diseño de una receta de impresión adecuada y su consiguiente validación requiere de varias etapas experimentales que parten desde la fabricación de cordones simples hasta la obtención de cuerpos de prueba específicos. La figuras N° 3 a 6 indican la metodología de trabajo a emplear mientras que la tabla N° 5 resume los ensayos de validación de concepto para cada una de las fases detalladas.

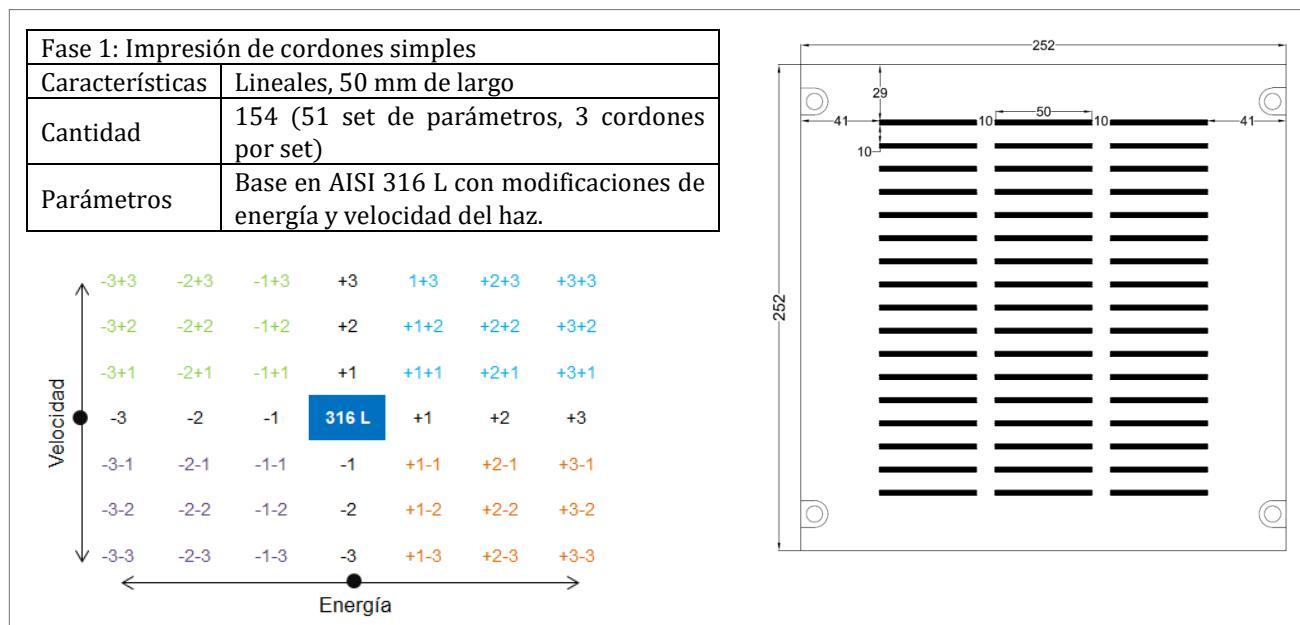


Figura N° 3: Fase 1, DoE de parámetros a través de cordones simples de soldadura.

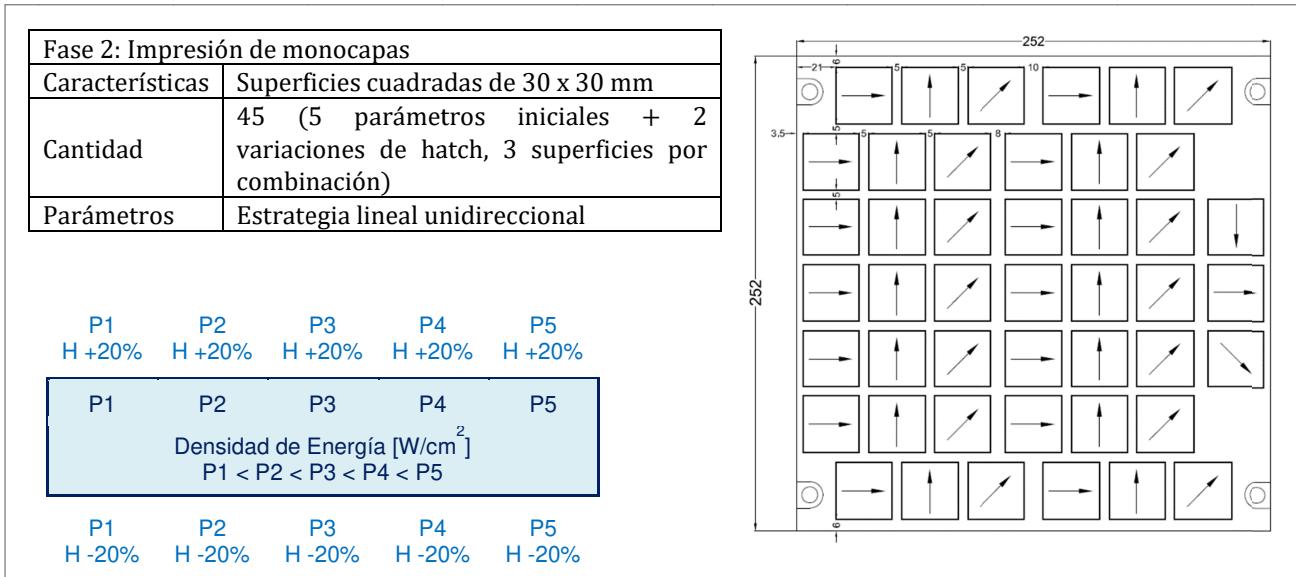


Figura N° 4: Fase 2, DoE de parámetros a través de monocapas de soldadura.

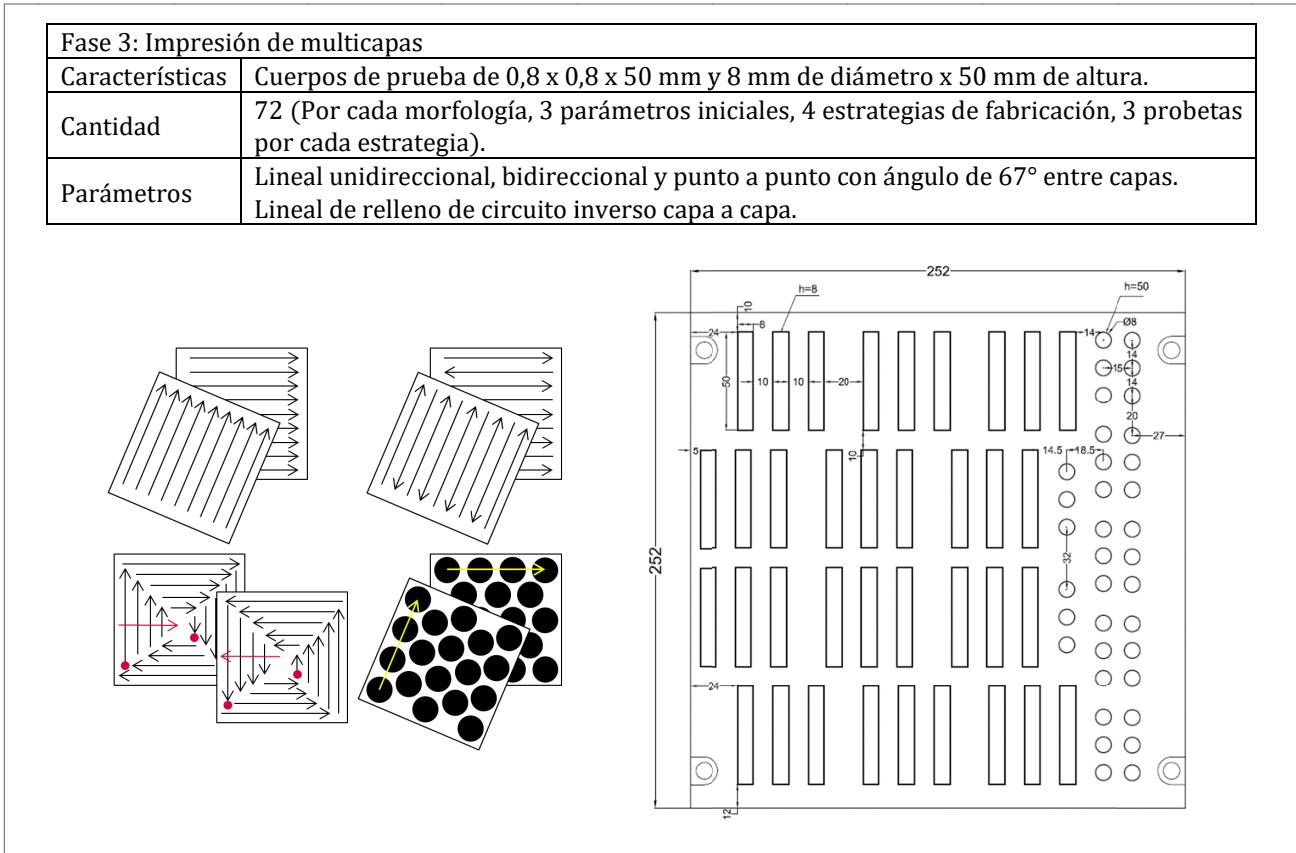


Figura N° 5: Fase 3, DoE de parámetros a través de deposición multicapa de soldadura.

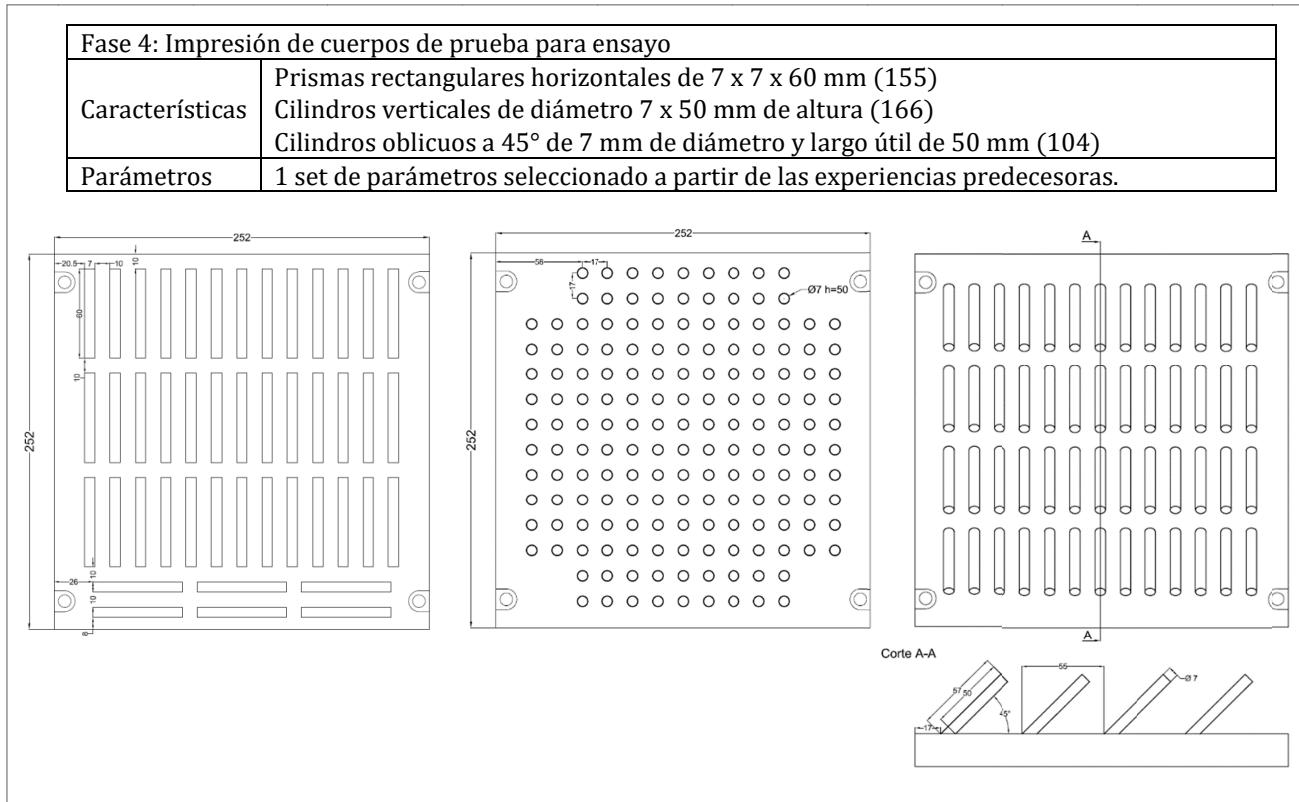


Figura N° 6: Fabricación de cuerpos de prueba para caracterización mecánica, química y tribológico.

**Tabla N° 5:** Ensayos definidos por fase

Fase 1 – cordones simples	Análisis visual, estereoscópico y microscópico. Análisis metalúrgico en secciones transversales (morfología, penetración, dilución, adherencia). Selección de los mejores parámetros y cálculos de overlaps.
Fase 2 - monocapas	Símil Fase 1.
Fase 3 - multicapas	Símil fase 2 más estudios de densidad por tomografía, cuantificación y clasificación de defectos, tensiones residuales, análisis de dureza, microestructura, caracterización de fases, respuesta a los tratamientos térmicos y selección de los mejores parámetros de procesamiento para la caracterización y validación final.
Fase 4 – cuerpos de prueba	Símil fase 3 más ensayos de tracción, fatiga, desgaste y corrosión.

## Referencias

- [1] ISO/ASTM 52900:2015 (en)
- [2] ADDITIVE MANUFACTURING, Design, Methods and Processes. Steinar Killi. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. ISBN 978-981-4774-16-1.
- [3] Hitachi NCF 3015 Technical Data Sheet.
- [4] Villares Metals VAT30 Technical Data Sheet.
- [5] Special Metals Nimonic 80A Technical Data Sheet.

# Degradación de contaminantes orgánicos en agua, utilizando TiO<sub>2</sub> activo bajo luz visible.

## Degradation of organic pollutants in water, using active TiO<sub>2</sub> under visible light

Presentación: 00/00/0000

Doctorando:

**Ing. Pablo A. Ochoa Rodríguez**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – UTN CONICET.

[pochoa@frc.utn.edu.ar](mailto:pochoa@frc.utn.edu.ar)

Director/es:

**Dra. Griselda A. Eimer**

**Dra. Verónica R. Elías**

**Dra. Sandra G. Casuscelli**

### Resumen

Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fueron sintetizadas empleando el método sol-gel sin usar un agente plantilla. Esto posibilitó evitar calcinar a altas temperaturas y así lograr que el sólido retenga trazas de carbono, provenientes de la misma fuente de titanio, capaces de ejercer un efecto fotosensibilizador. Los materiales fueron evaluados en procesos de oxidación avanzada que utilizan luz visible, proveniente de módulos LED, particularmente en procesos photocatalíticos heterogéneos aplicados en la degradación del colorante Ácido Naranja 7 (A07) y el fármaco Paracetamol (PCT). Se encontró que la presencia de las especies carbonosas fue un factor ventajoso. En este sentido, cuando se calcinó a 400 °C se perdió todo el carbono, y la actividad del material disminuyó notablemente. Luego, los mismos materiales fueron modificados, además, con hierro. Los resultados de la caracterización confirmaron la mesoporosidad de los sólidos y la presencia de la fase anatasa. Pudo observarse que con el catalizador tratado a 200°C, y dopado con hierro y carbono, la degradación alcanzada fue total para ambos contaminantes. Esto pudo atribuirse a la mayor difusión del carbono hacia la matriz, que junto a la presencia del hierro resultan en la reducción del band gap del material.

Palabras claves: photocatalysis, dióxido de titanio, dopado, contaminantes orgánicos

### Abstract

TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized using the sol-gel method without using a template agent. This allow to avoid calcination at high temperatures and ensure that the solid retains carbon traces, coming from the same source of titanium, capable of induce a photosensitizing effect. The materials were tested in advanced oxidation processes with visible light, coming from LED modules, particularly in heterogeneous photocatalytic processes applied in the degradation of the Acid Orange 7 (A07) and Paracetamol (PCT) in aqueous solution solution. It was found that the presence of carbonaceous species was an advantageous factor. In this sense, when it was calcined at 400 °C all the carbon was lost, and the activity of the material decreased markedly. Then, the same materials were also modified with iron. The characterization results confirmed the mesoporosity of the solids and the presence of the anatase phase. It could be observed that with the catalyst treated at 200 °C, and doped with iron and carbon, the degradation reached was complete for both pollutants. This could be attributed to the greater diffusion of carbon to the matrix, which along the presence of iron results in the reduction of the titania band gap.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, doped, organic pollutants

## Introducción

Actualmente, existen sustancias orgánicas de carácter refractario y naturaleza persistente, que no pueden ser eliminadas de matrices acuosas a través de los métodos convencionales de tratamiento.

Las nuevas tecnologías, como la fotocatálisis heterogénea (Procesos Avanzados de Oxidación), se basan en la destrucción de los contaminantes al ser atacados por especies radicalarias de elevado poder oxidante, al irradiar con energía un sólido que cumple el rol de fotocatalizador (Hoffmann et al., 1995). El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) es uno de los sólidos más utilizados, pero debe ser modificado con otros elementos para que absorba radiación visible (Lee et al., 2013).

Dada la reciente preocupación en cuanto al uso de la energía, existe una tendencia al reemplazo de lámparas convencionales de mercurio (tóxicas y de difícil disposición final) por lámparas LED como fuentes de radiación (Jo et al., 2014). En este sentido en la presente tesis doctoral, entre otros objetivos, se propone la síntesis (a partir de distintas condiciones experimentales) de un material mesoporoso de  $TiO_2$  activo bajo luz visible. El objetivo es evaluar su actividad en la degradación fotocatalítica de los contaminantes Ácido Naranja 7 (A07)-colorante azoico y el Paracetamol (PCT)-fármaco en solución acuosa, y con radiación LED de alta potencia.

## Metodología

### Síntesis de los materiales

El material fue sintetizado disolviendo 6 mL de n-butóxido de titanio ( $Ti(OBu)_4$ ) en etanol, para luego agregar este sistema a una solución formada por etanol, agua y ácido nítrico. Se aplicó tratamiento hidrotérmico a 150 °C bajo presión autogenerada.

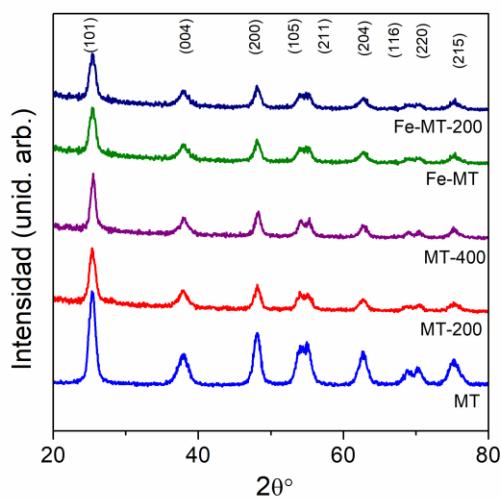
El sólido que se forma se recupera mediante filtración, y se seca a 60 °C. Con el objetivo de estudiar la influencia de la calcinación, el material es tratado a 200 y 400 °C. Los fotocatalizadores fueron denominados MT (x), donde "x" indica la temperatura del tratamiento final. La ausencia de "x" indica ausencia de calcinación.

Los sólidos dopados con hierro fueron sintetizados del mismo modo, incorporando al gel de síntesis la suficiente cantidad de acetilacetonato de hierro (III), a los fines de obtener un material dopado al 0,1 %P/P. Éstos se denominaron Fe-MT (x).

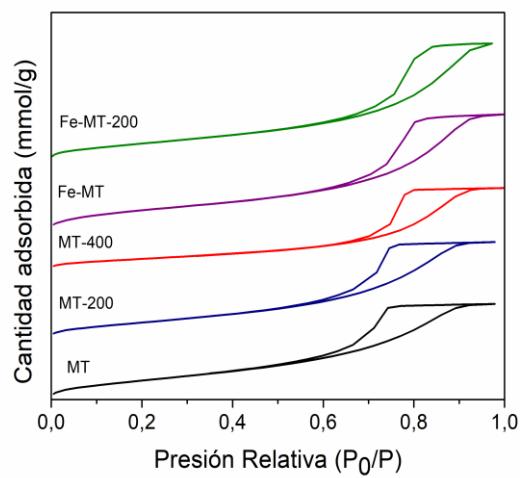
## Caracterización

El rango de absorción de los sólidos se analizó por espectrometría UV-Vis, utilizando un equipo Jasco V-650 con esfera integradora. Los estudios de difracción de rayos X fueron llevados a cabo en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro en el rango de  $2\theta = 20-80$  °. El área específica (BET) y diámetro de poro (BJH) fueron determinados a partir del estudio de adsorción-desorción con nitrógeno en un equipo de Micromeritics ASAP 2020.

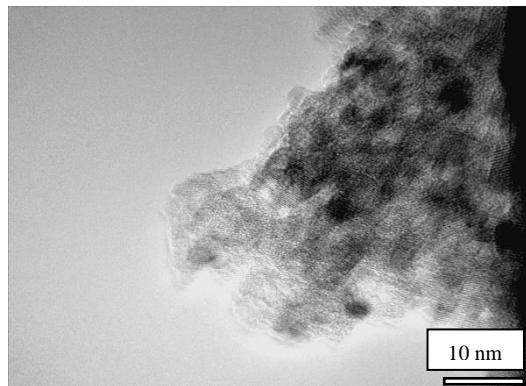
La composición de la fase cristalina de los materiales sintetizados, se determinó con la técnica de difracción de rayos X (Fig. 1). Todos los patrones muestran picos a  $2\theta = 25.3, 37.8, 48.0, 53.8, 54.9, 62.8, 68.9, 69.8$  y  $75.0$  °, los cuales están asociados a la fase anatasa, siendo los planos característicos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215) (Moradi et al., 2018). La Fig. 2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores. Todas las muestras exhiben isotermas de tipo IV, típicas de los materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis H2 comprendido entre 0.5-0.9 del rango de presiones relativas (El-Sheikh et al., 2017). Debido a la hidrólisis del n-butóxido de titanio en medio ácido, aparecen partículas de sol monodispersadas que luego condensan entre sí. Bajo el tratamiento hidrotérmico cristalizan, se aglomeran y forman una estructura tridimensional mesoporosa (Ren et al., 2007). En la imagen TEM del sólido Fe-MT (200) (Fig. 3) pudo observarse dicho nivel de aglomeración, dando lugar a una estructura que se asemeja a la de un toroide líquido (Zhang et al., 2003). El valor del área específica (reportado en Tabla 1) tiene importancia, dado que las reacciones fotocatalíticas tienen lugar en la superficie del sólido (Thind et al., 2012). Valores altos de área implican una mayor cantidad de sitios activos superficiales disponibles. Puede observarse que una temperatura de calcinación elevada afecta notablemente estas propiedades, ya que la muestra MT-400 presenta un área de  $93 \text{ m}^2/\text{g}$ , siendo éste el menor de los valores en comparación al resto. Este efecto podría ser el resultado del colapso de algunos mesoporos durante el tratamiento térmico (Dong et al., 2011).



**Fig. 1.** Patrones de DRX de los photocatalizadores

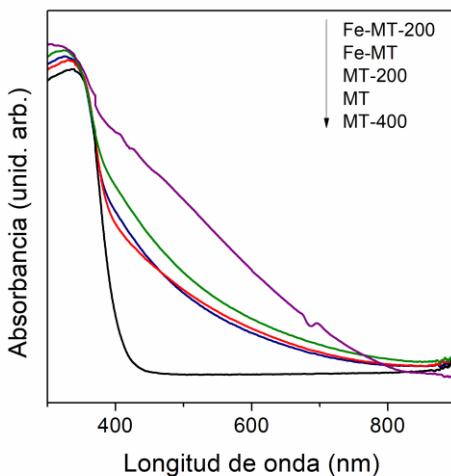


**Fig. 2.** Isotermas N<sub>2</sub> de los sólidos



**Fig. 3.** Imagen TEM del sólido de mayor actividad (Fe-MT-200)

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los sólidos sintetizados se muestran en la Fig. 4. Se puede observar que la muestra MT-400 no absorbe radiación más allá de 400 nm. El resto de las muestras presentan un desplazamiento en su absorción hacia mayores longitudes de onda. En cuanto a MT y MT-200, este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de carbono en la matriz de titanio (El-Sheikh et al., 2017). Este nivel de absorción mejora aún más en las muestras con contenido de hierro, posiblemente debido a la introducción de estados electrónicos, que deriva en la interacción del orbital 3d del titanio con el orbital d del hierro (Moradi et al., 2018). Estos resultados permiten corroborar el rol fotosensibilizador de las especies carbonosas, y la sinergia que resulta cuando coexisten tanto especies del carbono como del metal. Cuando se aplica un proceso de calcinación a alta temperatura ( $> 400^{\circ}\text{C}$ ), se libera el carbono dopante. Analizando desde el punto de vista del color de los sólidos sintetizados, todos los que presentan trazas de carbono son polvos amarillos, excepto MT-400 que es un polvillo blanco. Se espera que los sólidos que presenten la mayor absorción de luz visible, tengan la mayor actividad photocatalítica. Los valores de band gap determinados a partir de los espectros se informan en la Tabla 1. Aquí, se observa una disminución desde 3,3 eV hasta alrededor de 2,9 eV para los materiales co-dopados.



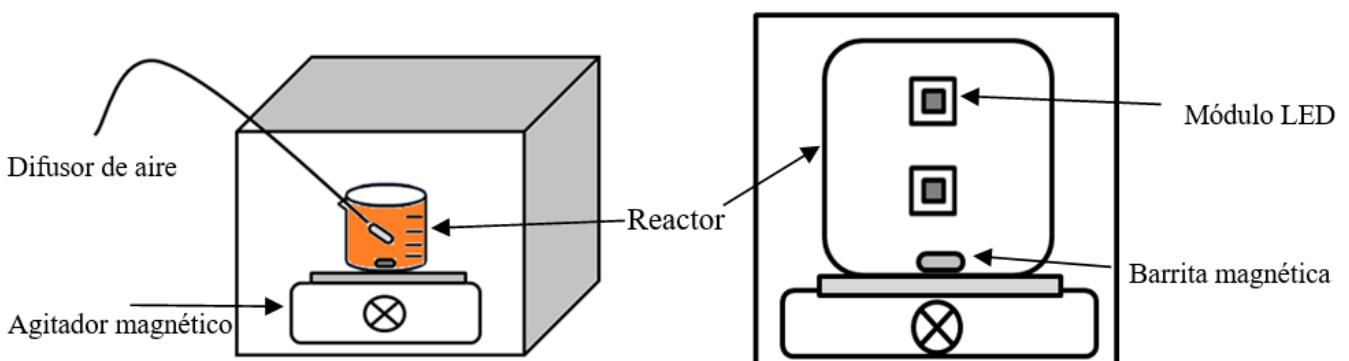
**Fig. 4.** Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores

**Tabla 1:** Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los sólidos

Fotocatalizador	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Band gap (eV)
MT	150	3,1
MT-200	139	3,1
MT-400	93	3,2
Fe-MT	136	3,0
Fe-MT-200	142	2,9

## Evaluación fotocatalítica (Resultados)

La Tabla 2 muestra los resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales, al cabo de cinco horas de reacción en un reactor con módulos LED (Fig. 5) emisores de luz blanca de 400-700 nm. Se puede obtener una degradación en el orden del 40% con el catalizador MT para ambos contaminantes. La degradación más alta, 100%, se obtuvo usando el sólido Fe-MT-200. La baja actividad de MT-400, puede relacionarse con su capacidad de absorción nula ya observada en el análisis por UV-Vis, y también con el valor bajo de su área específica. Por lo contrario, a 200 °C, más carbono puede ingresar a la red de titania, ya que se facilita su proceso difusional. Además, un tratamiento a esta temperatura de calcinación intermedia conduce a inhibir o retrasar el proceso de recombinación del par positivo generado electrón/agujero (Dong et al., 2011). Finalmente, la presencia de especies fotosensibilizadoras de carbono y hierro (Wu et al., 2013) (que aumentan la capacidad de absorción de la radiación visible al disminuir el band gap), calentar a 200 °C, y el alto valor del área específica, son los principales factores a los que se atribuye la alta actividad fotocatalítica lograda con el sólido Fe-MT-200.



**Fig. 5.** Esquema del reactor photocatalítico

**Tabla 2:** Porcentaje de degradación de los contaminantes, bajo radiación visible LED

Fotocatalizador	A07	PCT
MT	43%	37%
MT-200	75%	80%
MT-400	13%	2%
Fe-MT	82%	90%
Fe-MT-200	99%	100%

## Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas mesoporosas de dióxido de titanio autodopadas con carbono y sin utilizar un agente plantilla ni una fuente externa (adicional) del no metal. Manipulando las condiciones de síntesis como la temperatura de calcinación final, se posibilitó la presencia del carbono en la estructura de la titania. La presencia de estas especies genera un efecto fotosensibilizante en el sólido semiconductor, permitiendo que mejore su capacidad de absorción en el rango visible del espectro electromagnético. Este hecho resultó beneficioso al trabajar en fotocatálisis empleando luz visible. Se encontró que temperaturas intermedias de tratamiento favorecen la difusión del carbono hacia la red del TiO<sub>2</sub> y eliminan defectos superficiales (que funcionan como centros de recombinación e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), y temperaturas superiores a 400 °C contribuyen a la expulsión del no metal (haciéndolo inactivo ante luz visible). Co-dopando los sólidos con hierro mejora aún más el desplazamiento de la absorción hacia el rango visible del espectro, por cuanto la presencia del metal genera nuevos estados electrónicos a lo largo de la banda prohibida que logran reducir el band gap. Estos factores, en sinergia con el elevado valor del área específica (mayores puntos de contacto sustrato/catalizador), convierten al catalizador dopado tanto con hierro como con carbono, y tratado a 200 °C, en el más fotoactivo, alcanzando una degradación total del colorante y del fármaco.

De esta manera, logró llevarse a cabo un sistema de reacción que emplea radiación visible proveniente de módulos LED, reemplazando el uso de lámparas convencionales, que utiliza catalizadores activos obtenidos a partir de procedimientos simples y que no demandan el uso de una gran cantidad de reactivos.

## Agradecimientos

A mis Directoras, al CITEQ, a la Universidad Tecnológica Nacional, y al Consejo Nacional de Investigaciones científicas y técnicas (CONICET).

## Referencias

- Hoffmann, M., Martin, S., Choi, W., Banhemann, D. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69.
- Thind, S. S.; Wu, G., Chen, A. (2012). Synthesis of mesoporous nitrogen–tungsten co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts with high visible light activity. *Appl. Catal. B: Environ.*, 111–112, 38-45. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.09.016.
- Lee, S., Lee, Y., Kim, D. H., Moon, J. (2013) Carbon-deposited TiO<sub>2</sub> 3D inverse opal photocatalysts: visible-light photocatalytic activity and enhanced activity in a viscous solution. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 5, 12526-32. doi: 10.1021/am403820e.
- Jo, W., Tayade, R. (2014). New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications. *Ind. Eng. Chem., Res.* 53, 2073-2084. doi: 10.1021/ie404176g.
- Moradi, V., Jun, M. B. G., Blacknurn, A., Herring, R. (2018). Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO<sub>2</sub> using an acid treatment process. *Appl. Surf. Sci.*, 427, 791-799. doi:10.1016/j.apsusc.2017.09.017.
- El-Sheikh, S., Khedr, T., Hakki, A., Ismail, A., Badawy, W., Bahnemann, D. (2017). Visible Light Activated Carbon and Nitrogen Co-doped Mesoporous TiO<sub>2</sub> as Efficient Photocatalyst for Degradation of Ibuprofen. *Sep. Purif. Technol.*, 173, 258-268. doi: 10.1016/j.seppur.2016.09.034
- Ren, W., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., Fan, X., Zou, Z. (2007). Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B: Environ.*, 69, 138-144. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.06.015.
- Zhang L., Yu J. (2003). A sonochemical approach to hierarchical porous titania spheres with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Commun.* 2078-2079. doi: 10.1039/B306013F.
- Dong F., Guo S., Wang H., Li X., Wu Z. (2011). Enhancement of the Visible Light Photocatalytic Activity of C-Doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials Prepared by a Green Synthetic Approach. *J. Phys. Chem. C* 115, 13285-13292. doi: 10.1021/jp111916q.
- Wu X., Yin S., Dong Q., Guo C., Li H., Kimura T., Sato T. (2013) Applied Catalysis B: Environmental, 142-143, 450-457. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.05.052.

# Hormigón liviano autocompactado de alta resistencia reforzado con fibras de acero. Análisis como material de refuerzo en vigas.

High strength steel fibers reinforced self-compacting lightweight concrete. Analysis as reinforcement material in beams.

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Ing. Alberto José Palacio**

Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), UTN F.R. Córdoba.

Grupo de Investigación de Ingeniería Civil Materiales y Ambiente (GIICMA), UTN F.R. Concordia.

apalacio@frcon.utn.edu.ar

Director/es:

**Director: Dra. Ing. Bárbara Belén Raggiotti, UTN - FRC.**

**Codirector: Dra. Ing. Viviana Rougier, UTN- FRCU.**

## Resumen

Frecuentemente resulta necesario reforzar elementos estructurales de un edificio existente. Es posible emplear como solución diferentes técnicas de refuerzo, entre ellas, el hormigón reforzado con fibras, debido a sus buenas propiedades de resistencia trabajando a flexión. Con el fin de aprovechar las ventajas que posee este material, adicionando una fácil ejecución con un mínimo agregado de peso propio y la ausencia de vibraciones en la estructura, se desarrolla el hormigón liviano de alta resistencia autocompactado y reforzado con fibras de acero (HLAARFA). Este proyecto tiene por objeto evaluar, la efectividad del HLAARFA como material de refuerzo de elementos sometidas a flexión, empleando materiales y sistemas de fabricación de nuestra región. Desde el punto de vista experimental, se estudiará el comportamiento a nivel material del HLAARFA, y luego se ensayarán modelos a escala de elementos estructurales de tipo vigas. Además, se espera simular el comportamiento de vigas reforzadas con este material mediante el diseño de un modelo numérico simplificado que permita calcular el momento flector resistente. La simulación se realizará mediante la implementación de un software de análisis por elementos finitos empleando la teoría para mezclas modificada. Se considerarán las diferentes fuentes de incertidumbres en los parámetros del modelo y se realizarán luego, estadísticas de los resultados obtenidos, los cuales serán contrastados con los datos experimentales.

Palabras claves: Hormigón alivianado, Fibras de acero, Refuerzo de vigas, Elementos finitos.

## Abstract

Often it is necessary to reinforce structural elements of an existing building. It is possible to use different reinforcement techniques to solve this problem, including fiber reinforced concrete, due to its flexural strength properties. Due to the advantages that this material possesses, adding an easy execution with a minimum addition of own weight without the use of vibration in the structure, steel fiber reinforced high strength lightweight self-compacting concrete is developed (SHLSCC). This project aims to assess the effectiveness of the HLAARFA as reinforcing material of elements subjected to flexion, using materials and manufacturing systems in our region. The material-level behavior of HLAARFA will be studied, and then scale models of structural elements of beam type will be tested. The behavior of reinforced beams will be simulated by designing a simplified numerical model that allows the calculation of the resistant bending moment. The simulation will be carried out through use of finite element analysis software using the modified mixture theory. The different sources of uncertainties in the parameters of the model will be considered. Finally, statistics of the results obtained will be made and will be contrasted with the experimental data.

## Introducción

La reparación o refuerzo de elementos estructurales de hormigón en estructuras existentes es muy importante para extender su vida útil, de otro modo la estructura tendría que ser demolida y reconstruida. En general, el refuerzo y/o la reparación de estructuras es más económico comparado con su demolición y reconstrucción (Nishino & Aoki, 2006). Además existen construcciones que por su valor histórico-cultural merecen ser conservadas.

Entre los distintos materiales que se pueden usar para refuerzo a flexión, el hormigón re-forzado con fibras de acero presenta propiedades mecánicas y de durabilidad que lo hacen atractivo para estas actividades. La adición de fibras mejora la resistencia a tracción y flexión, la ductilidad y la tenacidad (Conforti et al., 2019).

Al reforzar los elementos estructurales de hormigón armado, el propósito es aumentar su capacidad resistente con un mínimo agregado de peso propio y evitando vibraciones en la estructura, lo cual puede ser no deseado para la estructura existente y las que la rodean. Por lo tanto, un hormigón liviano de alta resistencia autocompactado y reforzado con fibras de acero – HLAARFA (Steel fiber reinforced high strength lightweight self compacting concrete – SHLSCC), podría ser utilizado para reforzar vigas de hormigón armado a los efectos de mejorar su resistencia a flexión (Holschemacher et al., 2015).

El hormigón autocompactado (self-compacting concrete – SCC) es altamente fluido, sin producir segregación. Tiene la propiedad de llenar los moldes y encapsular las armaduras de refuerzo sin consolidación mecánica. No requiere de vibración y compactación y puede fluir en amplios espacios sin excesiva exudación ni segregación, lo que resulta en un ahorro de mano de obra y una economía en el hormigonado.

Para el comité de la American Concrete Institute (ACI), el hormigón estructural liviano es el hormigón que tiene a los 28 días un resistencia a la compresión de 17 MPa y densidad de 1120-1920 kg/m<sup>3</sup>, constituido total o parcialmente por agregados livianos, mientras que los hormigones livianos de alta resistencia tienen a los 28 días una resistencia a la compresión de más de 40 MPa (ACI 237R-07, 2007).

El uso de compuestos de polímeros reforzados con fibras (PRF) posee ventajas como refuerzo de elementos sometidos a flexión en cuanto a la relación resistencia/peso, resistencia a la corrosión, fácil y rápida colocación y mínimo cambio en la geometría de los miembros reforzados (Iqbal et al., 2016). Sin embargo, existen algunas desventajas importantes en el uso de PRF tales como el costo del “pegamento” epoxy, la no posibilidad de colocación en superficies húmedas y a bajas temperaturas, la falta de permeabilidad que puede ser dañina para la estructura de hormigón y la dificultad para realizar evaluación de posibles daños en los elementos de hormigón ocultos bajo una lámina de PRF. Para afrontar estos problemas, pueden ser utilizados morteros cementicios (Elsanadedy et al., 2013).

Shah y Ribakov (2011) demostraron que las propiedades mecánicas del hormigón de alta resistencia son mejoradas con el agregado de fibras en él. Las fibras son cortas para evitar problemas de trabajabilidad y una inadecuada distribución. El agregado de fibras de acero de alta resistencia al hormigón resulta en una mejor ductilidad y mayor capacidad de carga resistente, comparado con el hormigón con fibras de acero de resistencia normal en ausencia de armadura principal de refuerzo (Holschemacher et al., 2014). El uso de una relación óptima resistencia/peso produce elementos con alta performance a flexión con un comportamiento elasto-plástico similar a los hormigones armados convencionales (Iskhakov et al., 2014). De manera similar, el agregado de fibras a los hormigones livianos aumenta la capacidad de carga resistente y el control de fisuración (Mohammadi et al., 2008).

También las fibras aumentan la resistencia del hormigón a cargas dinámicas y de impacto, reducen el ancho de fisuración y aumentan la resistencia del hormigón en tracción. Sin embargo, el agregado de fibras influye negativamente sobre la trabajabilidad del hormigón (Ding et al., 2008). Akcay y Tasdemir (2012) usaron fibras de acero de resistencia normal y alta con 6 mm y 30 mm de longitud para estudiar el comportamiento de SCC reforzado con fibras. Concluyeron que el agregado de fibras influye en la trabajabilidad y que esta influencia depende más de la geometría de las mismas más que de su resistencia. Ha sido comprobado que el agregado de fibras de 20 mm de longitud al SCC reduce su trabajabilidad haciendo difícil el paso a través de la armadura tradicional (Khaloo et al., 2014). Liao et al. (2013) usaron fibras de acero de extremos en gancho para producir hormigón autocompactado reforzado con fibras de alta performance con 600 mm de extensión de flujo (slump flow), rango de resistencia a la compresión entre 35-65 MPa y rango de tensión de tracción de 3.5-6.5 MPa.

Ma et al. (2013) reportaron un 19-42% de mejora en la resistencia a compresión de diferentes hormigones con el agregado de 0-2% de fibras cortas de 13 mm de longitud y relación de aspecto o esbeltez (l/d) de 65. Resultados de estudios usando fibras de acero con longitudes en el rango de 22-44 mm indican que, la resistencia a la compresión no se ve afectada por el agregado de fibras, sin embargo el modo de fallo a compresión cambia de frágil a dúctil con los especímenes manteniendo su integridad hasta el final del ensayo (Olivito & Zuccarello, 2010). Algunos estudios recientes también informan una disminución en la resistencia a compresión del hormigón con el agregado de fibras. Khaloo et al. (2014) obtuvieron un 18.6% y 7.5% de disminución en la resistencia a compresión de resistencias media y alta respectivamente con el agregado de 2% en fracción de volumen de fibras de acero. Una investigación llevada a cabo con el fin de estudiar las propiedades de hormigones de muy alta resistencia reforzados con fibras de polipropileno resistentes y micro fibras polivinílicas indicó una clara reducción de la resistencia a compresión y del módulo de elasticidad (Abu-Lebdeh et al., 2012).

De acuerdo a una investigación realizada con SCC reforzado con fibras (Pajak & Ponikiewski, 2013) usando fibras de acero rectas 12.5 mm y de 30 mm con extremos conformados en gancho, se observó que el SCC se comporta en una forma similar que el hormigón convencional vibrado y muestra un incremento en la resistencia a la flexión con el aumento en el contenido de fibras. Olivito y Zuccarello (2010) concluyeron que el agregado de fibras cortas produce un comportamiento de ablandamiento (softening), donde las deformaciones se localizan en una única fisura, mientras que con fibras largas, el hormigón exhibe un comportamiento de endurecimiento (hardening), dando lugar a un incremento de carga con fisuración múltiple. Hay un aumento en la resistencia a flexión del hormigón con aumento del contenido de fibras de acero con el máximo valor correspondiente a un contenido de 3.5% en volumen. Más allá de ese valor, un aumento en el contenido de fibras disminuye la resistencia a flexión (Vinayak & Mangulkar, 2013).

A los efectos de optimizar el uso de este nuevo material y su aplicación como material de refuerzo, resulta de fundamental importancia conocer y poder determinar las propiedades mecánicas que caracterizan al HLAARFA. Por otra parte, para aplicaciones prácticas, más estudios deberían llevarse a cabo para investigar el comportamiento mecánico de los elementos estructurales reforzados con este tipo de hormigones.

La tesis se enmarca en un proyecto de investigación que pretende investigar el uso estructural de este hormigón especial, con el empleo de materiales y sistemas de fabricación utilizados en la Región Pampeana como una opción técnica y económicamente posible. Comprendiendo estudios a nivel material, el estudio de dosificaciones de HLARFA y caracterización del mismo; ensayos experimentales de modelos a escala y simulación numérica mediante análisis por elementos finitos. El trabajo numérico-experimental y las conclusiones desarrolladas pasarán a enriquecer la literatura existente en el tema en el ámbito científico. Así mismo la presente investigación abrirá nuevas alternativas tecnológicas en lo que hace al diseño de una técnica eficiente de evaluación, refuerzo y/o reparación de elementos estructurales requerida por diferentes causas.

## Materiales y métodos

Para el desarrollo de esta tesis será necesario un estudio teórico, experimental y numérico computacional.

En primer lugar se realizará una búsqueda bibliográfica para la recopilación de antecedentes sobre:

- Hormigones livianos de alta resistencia autocompactados reforzados con fibras de acero (HLAARFA).
- Comportamiento mecánico de HLAARFA como material de refuerzo en elementos estructurales.
- Modelos numéricos computacionales para evaluación de comportamiento de elementos estructurales sometidos a flexión.

Por otro lado, el desarrollo experimental comprende el estudio de materiales y la dosificación del hormigón, como también la dosificación óptima de fibras de acero y sus efectos en la resistencia a compresión, tracción, flexión, y comportamiento post-fisuración. Se trabajará con materiales locales y la realización de probetas se llevará a cabo en el Laboratorio de Tecnología del Hormigón (FRCCon) y en el Laboratorio del CINTEMAC (FRC).

Las propiedades del hormigón de refuerzo que se estudiarán en el estado fresco serán la trabajabilidad y el comportamiento reológico. Se determinará del peso de la unidad de volumen (IRAM 1562) y el contenido de aire (IRAM 1602). Se evaluará la capacidad de autocompactabilidad mediante la determinación de la capacidad de llenado, la resistencia a la segregación o estabilidad y la capacidad de fluir entre pequeñas aberturas-obstáculos. Para ello los métodos propuestos son el ensayo de extendido, el ensayo J-Ring o anillo japonés y el ensayo L-Box para evaluar la capacidad de llenado y de sortear obstáculos; y el ensayo V-Funnel como indicador de la viscosidad plástica. Mientras que los parámetros resistentes y de deformación estudiadas en estado endurecido serán resistencia a la compresión a 7, 28 y 56 días (IRAM 1546), la resistencia a tracción por compresión diametral a 7 y 28 días (IRAM 1658), determinación del módulo de elasticidad estático (ASTM C 469) y resistencia flexional. Además se cumplirán exigencias del Reglamento CIRSOC 201-2005.

Para establecer las características estructurales debido al empleo de las fibras de acero se empleará el fib Model Code 2010 (MC2010), el cual propone un método de diseño que se basa en resistencias residuales post-fisura. En particular se consideran fR1 y fR3 parámetros de rendimiento, obtenidos en pruebas de flexión de tres puntos en prismas de dimensiones 150 mm x 150 mm x 600 mm, con entalla central y cargados al centro (EN 14651, 2005). Las vigas serán instrumentadas midiendo la flecha con relación al eje de la viga y en la parte inferior midiendo la apertura de fisura.

Complementariamente se desarrollarán ensayos de caracterización de las fibras de acero, determinación de orientación y cantidad (UNE-EN 14721:2006+A1) y extracción de las mismas (ensayos de "Pull Out"), cuyos resultados serán utilizados en las aplicaciones numéricas.

A partir de los resultados experimentales se elaborará una base de datos con valores de resistencias a compresión y tracción y resistencias residuales a tracción de los hormigones reforzados con fibras utilizados en la región, que amplíen el campo de conocimiento del comportamiento de este material.

En una etapa siguiente, para analizar la efectividad del refuerzo con HLAARFA se ensayarán series de 15 vigas de dimensiones de 150 mm x 175 mm x 1500 mm de hormigón convencional y armadura tradicional de barras longitudinales y estribos.

De cada serie de vigas, se tomarán tres de ellas como “vigas de referencia” y serán ensayadas a flexión en cuatro puntos simplemente apoyadas, sin refuerzos, con el fin de comprobar la forma de falla de las mismas. De las otras doce vigas, seis serán dañadas (prefisuradas) mediante el ensayo de flexión hasta alcanzar un ancho máximo de fisuración de 0.5 mm y luego descargadas. Luego serán aplicadas las capas de refuerzo de hormigón liviano autocompactado de alta resistencia reforzado con fibras de acero en capas inferiores de 30 mm, 40 mm y 50 mm en cada serie respectivamente. Las otras 6 vigas serán reforzadas sin ser prefisuradas.

Posteriormente las 12 vigas reforzadas serán ensayadas a flexión. Se repetirá el procedimiento para la cuarta serie aunque en este caso el refuerzo será aplicado en forma de U en una capa de 30 mm. Para una mejor adherencia entre el hormigón de las vigas y el de refuerzo se realizará un cincelado manual sobre la superficie de las vigas, antes de la aplicación de las capas de refuerzo.

Con el fin de registrar curvas de carga-flecha en cada ensayo, se colocarán instrumentos de medición en cada lado de la viga para registrar las deflexiones verticales una vez aplicada la carga.

La simulación numérica, se realizará mediante la implementación computacional en un software de análisis por elementos finitos. Para modelar el hormigón reforzado con fibras se usará la teoría de mezcla modificada. Se considerará al material formado por una matriz de hormigón con fibras en tres direcciones ortogonales. Para el hormigón se utilizará un modelo de daño plástico modificado y para las fibras un modelo elastoplástico ortotropo con funciones de fluencia y endurecimiento que representan adecuadamente el comportamiento de las fibras cuando son arrancadas de la matriz. A los fines de obtener una mejor representación del ensayo real se realizarán simulaciones Monte Carlo considerando diferentes fuentes de incertidumbres en los parámetros (propiedades mecánicas del HLAARFA) y hacer luego estadísticas de los resultados obtenidos.

## Resultados

Los resultados y/o avances alcanzados en la investigación son escasos debido a que la admisión al doctorado se obtuvo en abril de 2019 (Resolución CS Nº 519/2019); por lo que se ha logrado avanzar en la revisión bibliográfica y la actualización del estado del arte respecto al empleo estructural de hormigones especiales. Así como el análisis de la normativa internacional y nacional vigente.

Actualmente se comenzó con la selección, estudio y ensayo de materiales locales, analizando disponibilidades y sus aptitudes para realizar las primeras pruebas de elaboración y caracterización del HLAARFA.

## Conclusiones

En base a la temática del trabajo se espera lograr una contribución en los siguientes aspectos:

- Análisis de la efectividad del hormigón liviano autocompactado de alta resistencia reforzado con fibras de acero como refuerzo en vigas sometidas a flexión, de forma tal de lograr bases para una mejor aplicación de las ventajas que ofrece este material compuesto recientemente desarrollado. Evaluación de su aplicación con el empleo de materiales y sistemas de fabricación utilizados en nuestra región como una opción técnica y económicamente posible.
- Realizar ensayos que muestren la eficiencia del sistema de refuerzo en lo que respecta al aumento o recuperación de la capacidad portante en vigas de hormigón. Describir y calibrar los modelos constitutivos para una simulación numérica y su correspondiente comparación con estos resultados experimentales.
- Obtener conclusiones que enriquezcan la bibliografía existente relacionada a la eficiencia de este sistema como técnica de reparación y refuerzo de vigas de hormigón armado convencional sometidas a flexión y desarrollar recomendaciones útiles para su diseño en nuestra región.
- Proponer herramientas y criterios de diseño que contribuyan al desarrollo de una normativa sobre el tema, planteando alternativas tecnológicas en el diseño de una técnica eficiente de evaluación, refuerzo y/o reparación de elementos estructurales.

## Referencias

- Abu-Lebdeh, T.M., Fini, E., Lumpkin, M. (2012). Flexural and tensile characteristics of micro fiber-reinforced very high strength concrete thin panels. American Journal of Engineering and Applied Sciences, 5(2), 184–197.
- ACI 237R-07. (2007). Self-Consolidating Concrete, American Concrete Institute 440R-07. Norms (p. 348).

- Akcay, B., & Tasdemir, M. A. (2012). Mechanical behavior and fiber dispersion of hybrid steel fiber reinforced self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 28, 287–293.
- Conforti, A., Zerbino, R., & Plizzari, G. A. (2019). Influence of steel, glass and polymer fibers on the cracking behavior of reinforced concrete beams under flexure. *Structural Concrete*, 20(1), 133–143.
- Ding, Y., Liu, S., Zhang, Y., & Thomas, A. (2008). The investigation on the workability of fibre cocktail reinforced self-compacting high performance concrete. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1462–1470.
- Elsanadedy, H. M., Almusallam, T. H., Alsayed, S. H., & Al-Salloum, Y. A. (2013). Flexural strengthening of RC beams using textile reinforced mortar - Experimental and numerical study. *Composite Structures*, 97, 40–55.
- Holschemacher, K., Müller, T., Kieslich, H. (2014) Flexural behavior of high-strength concrete with combined steel fiber and bar reinforcement. *Proceedings of the International Seminar on Advanced Concrete Technology and its Applications*, 45–51.
- Iqbal, S., Ali, A., Holschemacher, K., & Bier, T. A. (2015). Mechanical properties of steel fiber reinforced high strength lightweight self-compacting concrete (SHLSCC). *Construction and Building Materials*, 98, 325–333.
- Iqbal, S., Ali, A., Holschemacher, K., Bier, T. A., & Shah, A. A. (2016). Strengthening of RC beams using steel fiber reinforced high strength lightweight self-compacting concrete (SHLSCC) and their strength predictions. *Materials and Design*, 100, 37–46.
- Iskhakov, I., Ribakov, Y., Holschemacher, K., Müller, T. (2014) Experimental investigation of full scale two-layer reinforced concrete beams. *Mech. Adv. Mater. Struct.* 21, 273–283.
- Khaloo, A., Raisi, E. M., Hosseini, P., & Tahsiri, H. (2014). Mechanical performance of self-compacting concrete reinforced with steel fibers. *Construction and Building Materials*, 51, 179–186.
- Liao, W.C., Chao, S.H., Park, S.Y., Naaman, A.E. (2013) Self-consolidating high performance fiber reinforced concrete: SCHPFRC. *Fifth International RILEM Workshop on High Performance Fiber Reinforced Cement Composites (HPFRCC5)* 293–302.
- Ma, H. L., Cui, C., Li, X., & Hu, S. L. (2013). Study on mechanical properties of steel fiber reinforced autoclaved lightweight shell-aggregate concrete. *Materials and Design*, 52, 565–571.
- Mohammadi, Y., Singh, S. P., & Kaushik, S. K. (2008). Properties of steel fibrous concrete containing mixed fibres in fresh and hardened state. *Construction and Building Materials*, 22(5), 956–965.
- Nishino, M., & Aoki, T. (2006). Nonlinear analysis and damage monitoring of a one-sided patch repair with delamination. *Composite Structures*, 73(4), 423–431.
- Olivito, R. S., & Zuccarello, F. A. (2010). An experimental study on the tensile strength of steel fiber reinforced concrete. *Composites Part B: Engineering*, 41(3), 246–255.
- Pajak, M., & Ponikiewski, T. (2013). Flexural behavior of self-compacting concrete reinforced with different types of steel fibers. *Construction and Building Materials* 47, 397–408.
- Shah, A.A., Ribakov, Y. (2011). Recent trends in steel fibered high-strength concrete. *Materials and Design*. 32, 4122–4151.
- Vinayak, B.J., Mangulkar, M.N. (2013) Flexural behavior of self-compacting high strength fiber reinforced concrete (SCHSFRC). *Int. J. Eng. Res. Appl. (IJERA)* 3 (4), 2503–2505.

# Desarrollo de estructuras osteointegrables base titanio para implantes biomédicos mediante tecnologías de impresión 3D y pulvimetallurgia.

Development of osteointegrable structures based on titanium for biomedical implants using 3D printing technologies and powder metallurgy.

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**César Andrés Roure**

Pertenencia: Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Laboratorio del Dpto. de Ingeniería Metalúrgico  
[cesararoure@chotmail.com.ar](mailto:cesararoure@chotmail.com.ar)

Director/es:

**Carlos Rodolfo Oldani**

**Roberto Oscar Lucci**

## Resumen

En el siguiente trabajo se plantea la utilización de la tecnología de impresión 3D para prototipado de moldes con la geometría definida de la prótesis, combinando técnicas de moldeo por gel-casting en la preparación de un producto en verde fabricado con polvo de TiH<sub>2</sub> que permita llenar la cavidad del molde impreso en 3D y posterior sinterización controlada, se logrará la obtención de implantes biomédicos de titanio con la rugosidad y porosidad adecuada para la oseointegración.

Palabras claves: Gel-casting, impresión 3D, biomateriales, prototipado.

## Abstract

The following work proposes the use of 3D printing technology for prototyping of molds with the defined geometry of the prosthesis, combining gel-casting molding techniques in the preparation of a green product made of TiH<sub>2</sub> powder that allows filling the cavity of the 3D printed mold and subsequent controlled sintering will achieve the achievement of biomedical titanium implants with the roughness and porosity suitable for osseointegration.

Keywords: Gel-casting, 3D printing, biomaterials, prototyping.

## Introducción

El aumento en la edad de los seres humanos, trae aparejada la degradación del hueso, su enfermedad o trauma. Estos problemas necesitan ser resueltos mediante el uso de dispositivos permanentes, temporales o biodegradables. En la actualidad, los médicos especialistas prefieren mantener el método clásico de implantes cementados. Sin embargo, la fijación biológica usando el crecimiento de nuevo hueso, formado en las no-uniformidades de la superficie del implante, es más adecuado desde el punto de vista de un reemplazo óseo a largo plazo [1]. La elección del titanio como material de implante con fijación biológica se debe a sus principales características biomédicas, como el tener muy buenas propiedades mecánicas, ser quasi-bioinerte y poseer buena resistencia a la corrosión comparado con otros metales y aleaciones [2]. Por otro lado, la incorporación de la tecnología de impresión 3D abre una gran puerta a nuevos métodos de fabricación de prótesis, ya que permite obtener prótesis altamente personalizadas a través del diseño por CAD-CAM y con geometrías complejas y terminación superficial controlada. Sin embargo, la tecnología de impresión 3D en metales para aplicaciones directas requiere métodos como el

sinterizado selectivo por láser o proyección de electrones, procesos extremadamente costosos y de larga duración [3, 4].

En este trabajo se investigó la utilización de la tecnología de impresión 3D con materiales poliméricos para generar un prototipado del molde o negativo de una prótesis. Posteriormente, el molde es llenado con el material que confeccionará finalmente la prótesis. Como material de relleno de los moldes, se planteó el uso de polvos de hidruro de titanio ( $TiH_2$ ) combinados con la técnica de preparación de la pieza en verde por gel-casting. Una vez obtenida la pieza o prótesis en verde, se efectuó la sinterización en vacío para conseguir el producto metálico base titanio con la geometría final de la prótesis.

## Resultados

Las tareas realizadas se reflejan en el siguiente diagrama de flujo de Figura 1:

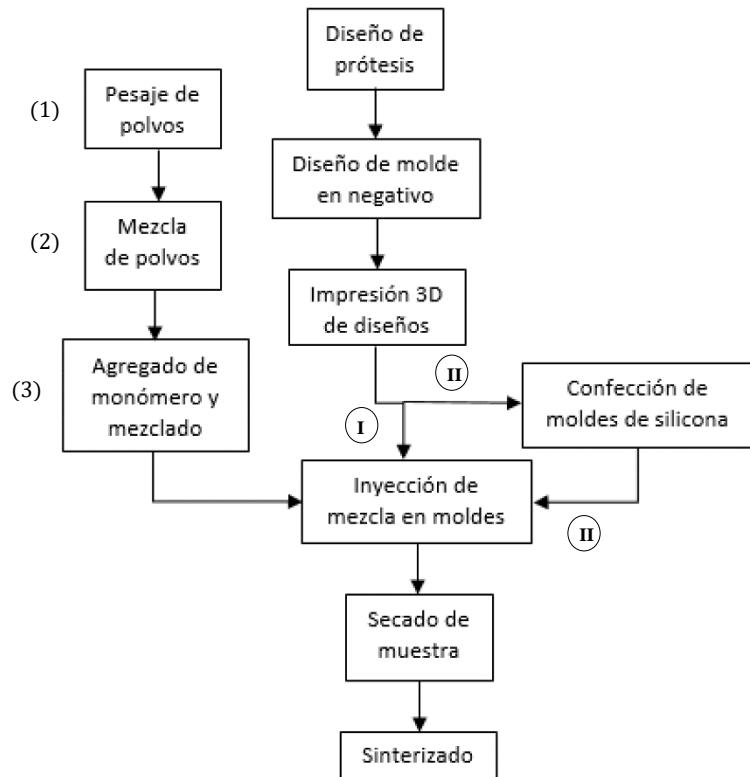


Figura 1 - Flow sheet de proceso

Se efectuó una primera etapa de confección de un modelo de prótesis parcial de cadera (tallo femoral), diseñado en un software CAD en una escala reducida 1:2 del tamaño de prótesis para personas adultas (Figura 2). Basándonos en este diseño, se estudió y generó los diseños de moldes en negativos a través de CAD, adecuando al proceso de moldeo por gel-casting. Para esto se plantearon dos modelos; por un lado, un modelo de inyección directa de material, y por el otro, uno de inyección indirecta, donde se fabricó el negativo de la pieza, para fabricar un molde de caucho siliconado. Una vez finalizada la etapa de diseño, se estudiaron las condiciones óptimas para la ejecución de la impresión 3D (material, altura de capa, velocidad de impresión, densidad de llenado del modelo, temperatura de cama, temperatura de extrusor, diámetro de boquilla) para cada uno de los modelos propuestos (Tabla 1 - Parámetros de impresión para modelos "I" y "II" Tabla 1).



Figura 2 - Modelo 3D de tallo femoral.

Tabla 1 - Parámetros de impresión para modelos "I" y "II".

Modelo	Material	Altura de capa [mm]	Vel. de impresión [mm/s]	Densidad de llenado [%]	T° de cama [°C]	T° de extrusor [°C]	Diámetro de boquilla [mm]
I	PLA	0,1	60	15	62	195	0,4
II	PLA	0,1	60	25	62	195	0,4

El material de relleno para estos modelos se obtuvo a partir de: (1) pesaje de los polvos en proporciones de hidruro de titanio y resina acrílica iguales a 91 % TiH<sub>2</sub> - 9 % RA; (2) pre-mezclado para obtener un producto homogéneo en distribución de partículas; (3) agregado del monómero a la pre-mezcla y posterior mezclado para obtener un material de relleno pastoso capaz de ser inyectado ("slurry"). Una vez obtenidos de moldes, se procedió a inyectar la mezcla de relleno mediante jeringas de uso medicinal y se aseguró el correcto llenado de los mismos. Los resultados obtenidos para cada modelo, luego de 24 hs de secado a T° ambiente, se muestran en las Figura 3 y Figura 4.



Figura 3 - Muestra 1, fabricada a través de molde de inyección directa (Modelo I).



Figura 4 - Muestra 2, fabricada a través de molde de caucho siliconado (Modelo II).

Finalmente, se sometió a las piezas obtenidas a un proceso de sinterizado a elevada temperatura y en atmósfera controlada (presión = 10<sup>-6</sup> mmHg). El ciclo de sinterizado utilizado se observa en la Figura 5.

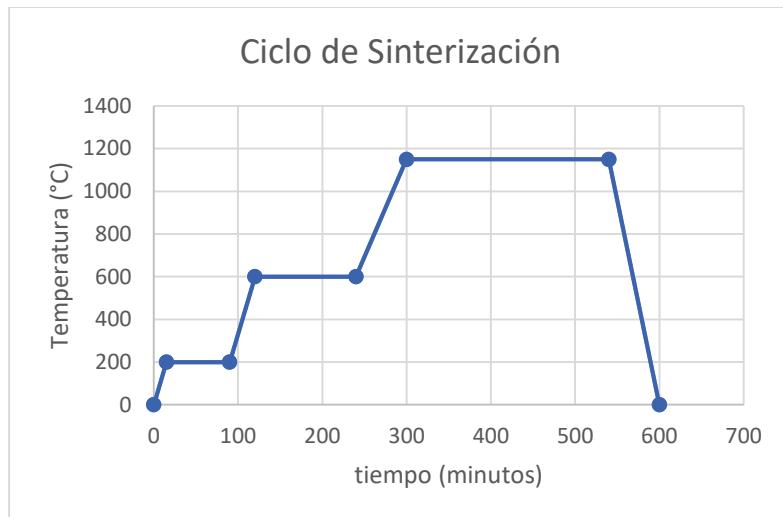


Figura 5 - Ciclo de Sinterización

### Análisis Macrográfico

La muestra 1 presentó dilatación en su sección transversal y una fisura que recorre la sección longitudinal (1). Además, se produjeron dos fracturas durante el sinterizado (2). Estos defectos podrían ser asociados a un moldeo incorrecto. Por otra parte, la muestra 2 reflejó una contracción generalizada, principalmente en la sección de mayor cantidad de material (3) y puede ser asociado al proceso de sinterización o al moldeo previo y deben estudiarse las condiciones que disminuyan dicha contracción (ver Figura 6 y Figura 7).

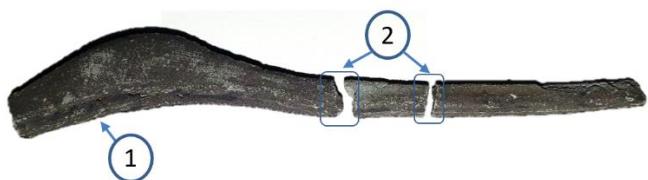


Figura 6 - Muestra 1 (post sinterizado).

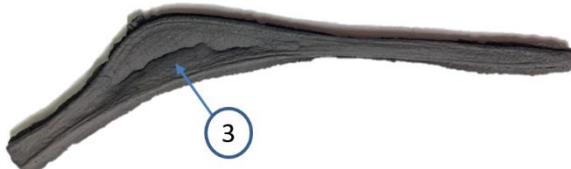


Figura 7 - Muestra 2 (post sinterizado).

### Análisis Micrográfico

La matriz de Ti reveló una sinterización eficiente para ambas muestras y se observa una distribución homogénea de la porosidad, sin embargo, la cantidad de poros presentes varía para cada parte del tallo femoral (Figura 8), como se muestra en la Tabla 2 - Micrografías de muestras 1 y 2 en zonas A, B y C. Tabla 2 a continuación:

Tabla 2 - Micrografías de muestras 1 y 2 en zonas A, B y C.

	Muestra	Zona A	Zona B	Zona C
I	Micrografía			
	Porosidad [%]	39	29	27
	Tamaño máx. de poro [μm]	274	122	145
II	Micrografía			
	Porosidad [%]	37	25	26
	Tamaño máx. de poro [μm]	256	108	118

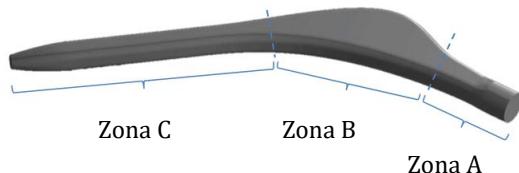


Figura 8 - Identificación de las zonas A, B y C para análisis micrográfico.

## Conclusiones

Se determinó que es posible el desarrollo de prototipos mediante CAD-CAM e impresión 3D de polímeros para fabricación de moldes de prótesis biomédicas. Por otra parte, se consiguió obtener una pieza metálica, pero con distorsión geométrica y en la terminación superficial que evidenció presencia de poros distribuidos heterogéneamente, posiblemente por los gases generados durante la inyección de las piezas junto a la volatilización del monómero en la etapa de sinterización. En general, el tamaño máximo de poros estuvo comprendido entre valores 108 μm y 274 μm, valores los cuales se encuentran próximos de los valores recomendados para favorecer una correcta oseointegración.

## Referencias

- [1] K. Mallick. (2014). Bone Substitute Biomaterials. Ed. Elsevier, pp. 156-157.
- [2] R. M. López Padilla. Desarrollo de estructuras porosas de titanio biocompatible, obtenidas por pulvimetallurgia, Tesis Doctoral, FCEFyN-UNC, Córdoba, Argentina, 2013.
- [3] A. Miyer Suárez Castrillón et. al. Aplicación de herramientas CAD/CAM para el diseño y fabricación de prototipos de moldes de inyección de plásticos, Tecnura, 19 No. 46 (2015) 115-121.
- [4] J. Horvath, R. Cameron. 3D Printed Science Projects Volume 2. Physics, Math, Engineering, and Geology Models, 2017, California, USA.

# Síntesis de materiales catalíticos a partir de una arcilla natural para la valorización de alcoholes

## Synthesis of catalytic materials from a natural clay for the valorization of alcohols

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Ema V. Sabre**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET). UTN-FRC

emasabre@gmail.com

Directora:

**Dra. Analía L. Cánepe**

Co-Directora:

**Dra. Sandra G. Casuscelli**

### Resumen

Se plantea el estudio de la oxidación de alcoholes a los correspondientes compuestos carbonílicos mediante procesos catalíticos sustentables, empleando tecnologías que apunten a un bajo impacto ambiental, para evitar la generación de compuestos potencialmente contaminantes, optimizando la selección de reactivos y utilizando catalizadores heterogéneos. Para ello se utiliza una arcilla natural, de bajo costo debido a su abundancia en la naturaleza, como punto de partida para sintetizar materiales con buenas propiedades catalíticas. Así, mediante el proceso de pilareado las arcillas se transforman en sólidos con alta porosidad y superficie específica, denominándose PILC, las cuales pueden ser modificadas posteriormente con iones metálicos. Estos materiales permiten transformar diferentes compuestos químicos, como por ejemplo los alcoholes, de manera eficiente y selectiva en condiciones suaves, a aldehídos, epóxidos, etc. Estos productos pueden utilizarse como intermediarios en la industria de Química Fina en la obtención de productos farmacéuticos, colorantes, agroquímicos, aditivos plastificantes, resinas y fragancias.

Palabras claves: Arcillas pilareadas, Química fina, Oxidación selectiva, Alcoholes, Procesos sustentables.

### Abstract

The study of the oxidation of alcohols to the corresponding carbonyl compounds is proposed through sustainable catalytic processes, using technologies that point to a low environmental impact, to avoid the generation of potentially polluting compounds, optimizing the selection of reagents and using heterogeneous catalysts. For this, a low-cost natural clay is used due to its abundance in nature, as a starting point to synthesize materials with good catalytic properties. Thus, through a pillared process the clays are transformed into solids with high porosity and specific surface, denominating PILC, which can be modified later with metal ions. These materials allow different chemical compounds, such as alcohols, to be transformed efficiently and selectively under mild conditions, to aldehydes, epoxides, etc. These products can be used as intermediaries in the Fine Chemistry industry: obtaining pharmaceutical products, dyes, agrochemicals, plasticizer additives, resins and fragrances.

Keywords: Pillared clays, Fine chemistry, Selective oxidation, Alcohols, Sustainable processes.

## Introducción

El desarrollo de sistemas catalíticos sustentables se ha convertido en los últimos años en el objetivo de numerosas investigaciones. En este sentido, una alternativa importante es el uso de arcillas naturales para la síntesis de materiales con posibles aplicaciones catalíticas. Las arcillas son interesantes debido a su bajo costo y su gran abundancia en la naturaleza. En particular, en Argentina se encuentran importantes yacimientos de arcilla en las provincias de Córdoba, San Juan y Neuquén. Las arcillas son filosilicatos ("filo" significa hoja), compuestas por mezclas de minerales arcillosos, cenizas volcánicas, sílices y carbonatos; se clasifican en tres grupos principales: caolín, micas y esmectitas. A su vez, la esmectita conforma una familia de arcillas compuesta de: montmorillonita, saponita, vermiculita, nontronita, hectorita, volkonskoita, saúconita, y beidellita. La montmorillonita es probablemente una de las arcillas minerales más estudiadas, ya que las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de la misma pueden modificarse mediante procedimientos simples convirtiéndolas en materiales efectivos para adsorción y catálisis [1,2].

La estructura de la montmorillonita consiste en una capa de alúmina octaédrica  $[Al_2(OH)_6]$  intercalada entre dos capas de silicatos tetraédricos  $[SiO_4]^{4-}$ . En presencia de moléculas de agua, el espacio entre capas se incrementa, lo que facilita el intercambio de los cationes que se encuentran en la intercapa, generalmente  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . Las cargas negativas en la capa octaédrica se originan de la sustitución isomorfa de  $Al^{3+}$  por especies de  $Mg^{2+}$ . Si la montmorillonita se encuentra deshidratada, los cationes intercambiables se encuentran dentro de las cavidades hexagonales de la capa de sílice, pero tras la hidratación, los cationes se mueven hacia el espacio de intercapas [1]. Debido a su capacidad de intercambio catiónico (CIC) y propiedades expandibles [3], la eficiencia catalítica de las montmorillonitas se puede mejorar transformándolas en sólidos con alta microporosidad y superficie específica [4]. Los cationes que poseen en su intercapa pueden ser intercambiados por cationes provenientes de una solución externa. Una amplia variedad de especies policationicas inorgánicas pueden ser insertadas en la intercapa por intercambio catiónico. Posteriormente estas especies policationicas se transforman en óxidos metálicos mediante tratamiento a altas temperaturas, por deshidratación y dehidroxilación, formando pilares rígidos que se enlanzan a las capas de silicatos, aumentando la distancia de separación entre ellas. Así, se obtienen las denominadas arcillas pilareadas (PILCs), las cuales poseen una buena distribución de microporos y mesoporos, alta área específica y estabilidad térmica, además de sitios ácidos de Brönsted y Lewis. Las propiedades ácidas y redox de estos materiales los convierte en sólidos muy eficientes en diversos campos como: refinamiento de petróleo, química fina, catálisis ambiental y fotocatálisis [5-9]. Hasta el momento se han reportado diferentes especies policationicas como precursoras de los pilares de la arcilla, los cuales contienen diferentes metales tales como: Al, Fe, Ti, Ce y Zr. Así, se acostumbra a nombrar a las arcillas pilareadas como X-PILC, donde X hace referencia al metal utilizado como precursor del pilar. En particular, las Ti-PILC, con alta estabilidad térmica e hidrotérmica, gran tamaño de poro, alta área específica y valores de acidez y buena capacidad de fotooxidación [7] pueden ser aplicadas eficientemente como catalizadores en la industria química fina y como fotocatalizadores en catálisis ambiental [10].

La actividad catalítica en las arcillas pilareadas puede estar asociada intrínsecamente a los óxidos metálicos que actúan como pilares y/o a especies activas que se incorporan [11]. Los métodos de incorporación del componente activo pueden ser: síntesis directa, donde el componente activo se agrega a la solución pilareante, y se pone en contacto con la arcilla bajo condiciones apropiadas [12], o post-síntesis, mediante impregnación e intercambio iónico [13,14]. En este último, se sintetiza la PILC y luego el componente activo se incorpora desde una solución externa, bajo condiciones adecuadas. El método de impregnación permite obtener una mayor estabilidad térmica del catalizador, logrando una distribución homogénea de los componentes activos mayoritariamente en la superficie. Estos materiales, a diferencia de otros catalizadores convencionales, presentan considerables ventajas que contribuyen a la "Química Verde" [15] tales como bajo costo, facilidad de manejo y posibilidad de reutilización. Las PILCs pueden emplearse como catalizadores heterogéneos para transformar compuestos orgánicos de manera eficiente y selectiva en condiciones suaves (a temperatura  $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), que permitan el ahorro de energía. En este sentido, la oxidación de alcoholes a los correspondientes compuestos carbonílicos es una transformación orgánica importante en la industria de química fina, debido a que pueden utilizarse como intermediarios en la obtención de productos farmacéuticos, colorantes, agroquímicos, aditivos plastificantes, resinas y fragancias [16-18]. Entre los intermediarios más importantes se encuentran los aldehídos, como el benzaldehído (BzH), obtenido de la oxidación del alcohol bencílico (BzOH). Se utiliza en perfumería, cosmética, en industrias alimentarias y como precursor de pinturas y de otros compuestos orgánicos [5,13,14].

Además del catalizador heterogéneo, otro aspecto importante a tener en cuenta en las reacciones de oxidación es el tipo de oxidante que se utiliza. En este sentido, el empleo de las PILCs evita el uso de oxidantes fuertes como el clorocromato de piridinio (PCC), el dicromato de piridinio (PDC),  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $Na_2Cr_2O_7$ ,  $CrO_3$ , entre otros [19,20]. Estos oxidantes son caros, peligrosos o tóxicos y habitualmente requieren disolventes, lo que genera una cantidad

importante de residuos inorgánicos que luego deberán ser tratados, con las desventajas que esto presenta tanto desde el punto de vista económico como medioambiental. En su reemplazo, oxidantes como oxígeno, peróxido de hidrógeno, terbutil hidroperóxido (TBHP), entre otros, están siendo cada vez más elegidos. En particular, el peróxido de hidrógeno se considera un oxidante limpio y seguro, barato y amigable con el medio ambiente, ya que sólo se obtiene agua y oxígeno como subproductos.

Por todo lo expuesto se plantea que es factible la obtención de compuestos intermediarios para la síntesis de productos de alto valor agregado, a partir de la oxidación de alcoholes orgánicos, como el alcohol bencílico y el etanol, empleando oxidantes limpios y catalizadores heterogéneos como las arcillas pilareadas. Así, se pretende que la obtención de compuestos de interés industrial mediante la utilización de tecnologías limpias, empleando arcillas naturales de bajo costo para la síntesis de catalizadores, puedan realizar contribuciones desde el punto de vista económico, social y ambiental al desarrollo de sistemas catalíticos sostenibles.

## Experimental

### Síntesis de los catalizadores

Se utilizó montmorillonita proveniente de la provincia de San Juan. Este material se intercambió con iones  $\text{Na}^+$ , denominándose luego del intercambio como Na-mont. La solución pilareante se preparó adicionando la cantidad de  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (Fluka) necesaria, a una solución de HCl 6M bajo agitación vigorosa, para conseguir 10 mmol de Ti/g de arcilla. Se adicionó por goteo a 0,5 L de una suspensión de Na-mont que contenía 8 g/L. La fracción sólida se separó por centrifugación, y se lavó con agua destilada hasta quedar libre de iones  $\text{Cl}^-$ . El sólido seco se calcinó a 450°C durante 2 h, denominándose Ti-PILC. Posteriormente, se incorporó el vanadio en el soporte Ti-PILC mediante impregnación húmeda. Para ello, se agregó por goteo una solución acuosa con la cantidad necesaria de sulfato de vanadilo hidratado (99%) (Aldrich) como fuente de metal, para obtener un x% en peso del precursor metálico en el material, el solvente se eliminó en un evaporador rotatorio. Finalmente, el sólido seco se calcinó a 450 °C durante 3 h bajo flujo de aire, denominándose V(x%)/Ti-PILC, donde x indica el porcentaje en peso de vanadio en el soporte. Se sintetizaron materiales con los siguientes con tenidos de V: 0,1, 0,5 y 1 % p/p.

### Caracterización de los catalizadores

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por Difracción de rayos X, los patrones de difracción se realizaron en un difractómetro D8 Advance BRUKER con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) en el rango de  $2\theta$  entre 2 y 70°. El área superficial (ABET), el volumen total de poros (V<sub>tp</sub>) y el volumen de microporos (V<sub>μp</sub>) fueron determinados de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas a -196 °C usando un equipo Gemini V2.00 Micromeritics. Los espectros de UV-vis con Reflectancia Difusa (UV-vis-RD) se realizaron para estudiar el entorno de coordinación y la posición de las especies metálicas en las matrices sólidas. Para tal fin se utilizó un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora tipo RSA-PE-20, en el rango de 200–900 nm.

### Evaluación catalítica

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluó en reacciones de oxidación de BzOH (Fluka > 95%), con acetonitrilo (Sintorgan 99,5%) como solvente y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Riedel de Haen 35 % p/p) como oxidante. Las mismas se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo batch, equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo sumergido en un baño a 70 °C durante 5 h. El avance de la reacción se siguió tomando muestras a diferentes tiempos. Las alícuotas se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con Columna Capilar HP-1 y detector FID. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanente fue determinado por titulación iodometrítica. La conversión (% mol) del BzOH y del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la selectividad (%) a los productos de reacción y el rendimiento (%) se calcularon según las Ecuaciones (1), (2) y (3).

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{\text{mmoles de productos oxidados}}{\text{mmoles reactivo iniciales}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectividad}_i(\%) = \frac{\text{mol producto}_i}{\text{mol productos totales}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Rendimiento}_i(\%) = \text{Conversión}(\%) \times \text{Selectividad}_i \quad (3)$$

## Resultados

## Caracterización de los catalizadores

La Figura 1, presenta los DRX de los materiales: Na-mont, Ti-PILC, V(0,1%)/Ti-PILC, V(0,5%)/Ti-PILC y V(1%)/Ti-PILC en el rango de  $2\theta$  entre 2 y 20°. El espectro de Na-mont muestra una reflexión a  $2\theta \approx 7,2$ , asignada al espaciamiento basal  $d_{001} = 12,27 \text{ \AA}$ , dicho valor representa la distancia entre dos capas de la arcilla. Luego del proceso de pilareado, la reflexión 001 aparece a un valor menor de  $2\theta \approx 5,2$ , incrementando el espaciamiento basal de las capas de la arcilla a  $d_{001} = 17 \text{ \AA}$ , originado por los policationes de Ti con diferentes grados de polimerización. La incorporación de V en diferentes contenidos, disminuye el espaciamiento basal a valores próximos a 16 Å, posiblemente debido al desorden estructural generado en la arcilla durante el proceso de impregnación del V en la Ti-PILC [21-23].

En la Figura 2 se presentan los DRX de Na-mont, Ti-PILC, V(0,1%)/Ti-PILC, V(0,5%)/Ti-PILC y V(1%)/Ti-PILC, en el rango de  $2\theta$  entre 24 y 70°.

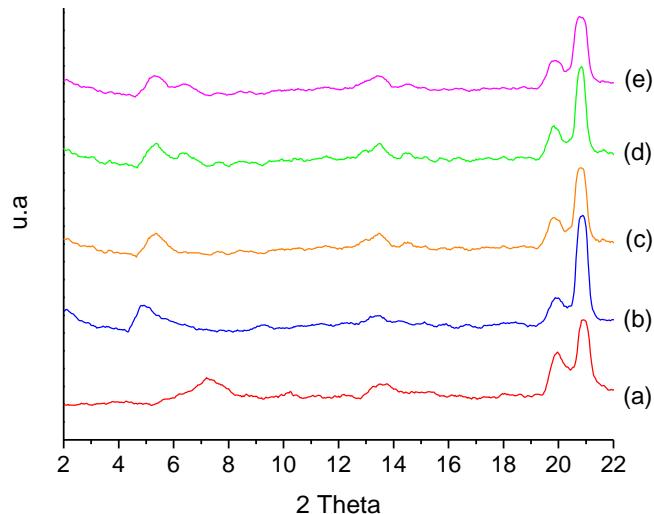


Figura 1. Espectros de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,5%)/Ti-PILC, (e) V(1%)/Ti-PILC.

La muestra Na-mont presenta un pico aproximadamente a 26,7° característico del  $\text{SiO}_2$  (cuarzo), el mismo decrece notablemente para Ti-PILC y los materiales con V [22]. Para los materiales pilareados, se observa además una reflexión a  $2\theta \approx 25,2$  asignada a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . En los materiales que poseen V, no se observa la fase cristalina de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , lo que sugiere que el vanadio presente se encuentra en forma amorfa o muy disperso sobre la superficie de Ti-PILC [23,24].

Los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados en este trabajo se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Contenido de V (% en peso)	$A_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{tp}}^b$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\mu\text{p}}^c$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Na-mont	-	31	0,055	0,004
Ti-PILC	-	105	0,131	0,003
V(0,1%)/Ti-PILC	0,1	89	0,142	0,002
V(0,5%)/Ti-PILC	0,5	78	0,137	0,001
V(1%)/Ti-PILC	1	70	0,125	< 0,001

<sup>a</sup> Área específica calculada a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno utilizando la ecuación de BET.

<sup>b</sup> Volumen total de poros calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

<sup>c</sup> Volumen de microporos calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

Como puede observarse, la superficie específica y porosidad de Ti-PILC son claramente superiores que las del material de partida (Na-mont). Esto refleja la formación de los pilares que expanden las capas de las arcillas. Luego de la adición de V en Ti-PILC, se observó que tanto el área específica como el volumen de microporos disminuyen. Este hecho se atribuye al bloqueo de los poros más pequeños por las especies de V depositadas.

Se empleó la técnica de UV-Vis RD para dilucidar el entorno de coordinación de las especies metálicas presente en los materiales bajo estudio. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 3. El espectro de la arcilla sódica (Na-mont) muestra una banda centrada alrededor de 250 nm, asignada a la transferencia de carga entre los ligandos de oxígeno y los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en la estructura de la arcilla [21,25].

El espectro de Ti-PILC presenta una banda alrededor de 210 nm, la cual se puede atribuir a las especies de  $\text{Ti}^{4+}$  en una coordinación tetraédrica [25]. Además se observa otra banda centrada alrededor de 260 nm, asignada a especies de  $\text{Ti}^{4+}$  aisladas en coordinación octaédrica. La banda que se extiende entre 290-320 nm se asigna a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

Por otra parte, los materiales modificados con vanadio presentaron una leve disminución en la intensidad de las principales bandas de absorción respecto a Ti-PILC, debido probablemente a la interrupción de las cadenas Ti-O-Ti por la incorporación de especies de vanadio [22].

Es conocido que materiales modificados con vanadio presentan absorción en la zona entre 200-600 nm. Así para el material con mayor contenido de vanadio se observa una absorción localizada entre 350-500 nm asignada a iones vanadio penta o hexacoordinados formando nanoclusters en la estructura debido a la oligomerización incipiente de especies de vanadio [25]. Además una banda a 260 nm solapada a la absorción de Ti-PILC, debe ser considerada debido a la presencia de iones de vanadio aislados en coordinación tetraédrica con oxígenos de la red.

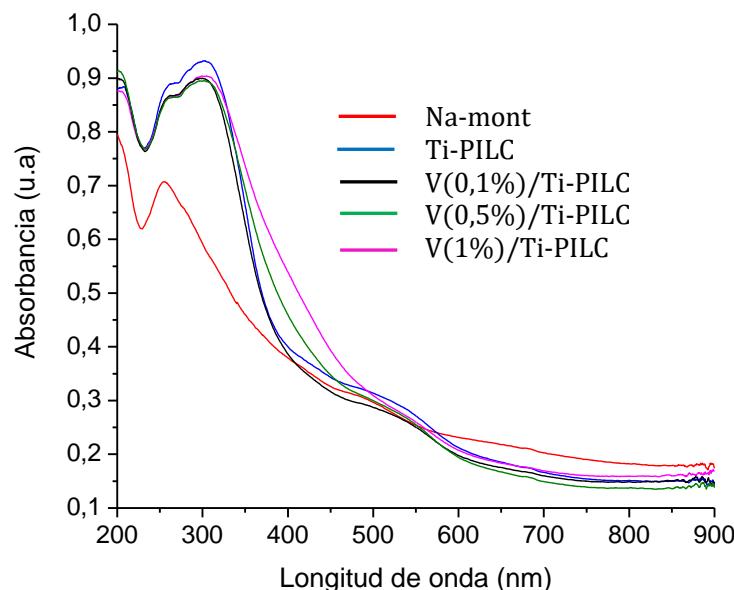


Figura 3. Espectros UV-vis-RD para: Na-mont, Ti-PILC, V(0,1%)/Ti-PILC, V(0,5%)/Ti-PILC y V(1%)/Ti-PILC.

#### Evaluación catalítica

Los resultados obtenidos en la oxidación del BzOH con los materiales sintetizados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Oxidación del BzOH con los catalizadores sintetizados a 5 h de reacción.

Catalizador	Conversión (% mol) de BzOH	Conversión (% mol) de $\text{H}_2\text{O}_2$	Rendimiento a BzH (%)	Selectividad (%)		
				BzH	BzA	BzB
Ti-PILC	4,02	65,67	3,82	95,10	2,71	2,19
V(0,1%)/Ti-PILC	7,50	76,46	7,08	94,45	3,05	2,50
V(0,5%)/Ti-PILC	10,87	95,49	10,29	94,72	4,15	1,13
V(1%)/Ti-PILC	8,62	93,58*	7,92	91,91	6,29	1,80

Condiciones de reacción: 9,11 mmol de BzOH, 91,16 mmol de AcN, 2,27 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 54 mg de catalizador. Temperatura de reacción: 70 °C. \*Agregado de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la hora de reacción.

Ácido benzoico (BzA), Benzoato de bencilo (BzB)

El material de partida Na-Mont resultó inactivo para la reacción bajo estudio, por su parte la incorporación del Ti en la arcilla mejoró la actividad catalítica, alcanzando una conversión del 4,02% del BzOH a las 5 h de reacción. A su vez la incorporación de V en Ti-PILC produjo un importante incremento de la conversión (% mol) del BzOH, el cual aumenta con el contenido de V hasta un valor aproximadamente 11% para una carga del 0,5% en peso de

V. Un incremento posterior en la carga no resulta en un aumento de la actividad. Por otra parte, el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentó con el contenido de V, observándose un consumo casi total (93%) a la hora de reacción para V(1%)/Ti-PILC, lo cual hizo necesario un agregado adicional del oxidante para re establecer la concentración inicial de 0,38 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mL de solución reaccionante. Este comportamiento podría ser asociado a los nanoclusters de vanadio observados por UV-vis-RD para las muestra con mayor carga, así esta especie estaría involucrada en la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> haciendo necesario el agregado adicional. Además, los buenos resultados obtenidos con la muestra con 0,5% V podrían ser relacionados con la presencia de iones de vanadio aislados en coordinación tetraédrica que favorecería el rendimiento a benzaldehído. Es importante destacar que la relación molar de BzOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleada fue 4:1, es decir el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es el reactivo limitante, con lo cual la conversión máxima del BzOH (% mol) que puede obtenerse es del 25%.

En cuanto a los productos de reacción obtenidos, el mayoritario fue el BzH, obteniéndose además BzA y BzB como subproductos. El catalizador que presentó el mayor rendimiento a BzH fue el V(0,5%)/Ti-PILC con una selectividad de 94,72%. No obstante, todos los materiales modificados con metales de transición mostraron una elevada especificidad al producto deseado.

## Conclusiones

Fue posible incrementar el área específica y espaciamiento basal de la arcilla natural mediante el proceso de pilareado con Ti, además se pudo incorporar un segundo ión metálico como el V por impregnación húmeda, lo cual incrementó su performance catalítica en la reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído.

El catalizador V(0,5%)/Ti-PILC fue el más activo, logrando una conversión del 10,87% mol del BzOH a las 5 h de reacción, y una selectividad al producto deseado del 94,72%. Estos resultados podrían relacionarse con la presencia de iones de vanadio aislados en coordinación tetraédrica que favorecería el rendimiento a benzaldehído. En cambio, la actividad catalítica disminuyó para el material con el mayor contenido de V, observándose por UV-vis-RD la presencia de nanoclusters de óxidos de V, responsables de la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y por consiguiente una menor conversión del BzOH.

## Referencias

- [1] Nagendrappa G. (2002). Resonance, 7, 64-71.
- [2] Kaur N., Kishore D., Chem J. (2012). Pharm. Res., 4, 991-1015.
- [3] Jagtap N., Ramaswamy V. (2006). Appl. Clay Sci., 33, 89-98.
- [4] Andrea De Leon M., De Los Santos C., Latronica L., Cesio A. M., Volzone C., Castiglioni J., Sergio M. (2014). Chem. Eng. J., 241, 336-343.
- [5] Arfaoui J., Ghorbel A., Petitto C., Delahay G. (2017) J. Chem. Eng., doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.046>.
- [6] Lyu X., Mao H., Zhu K., Kong Y., Kobayashi M. (2017). Microporous Mesoporous Mater., 252, 1-9.
- [7] Li J., Hu M., Zuo S., Wang X. (2018). Opinion in Chem. Eng., 20, 93-98.
- [8] Zang S., Zhang G., Qiu W., Song L., Zhang R., He H. (2016). Chinese J. Catal., 37, 888-897.
- [9] Tomul F., Turgut Basoglu F., Canbay H. (2016). Appl. Surf. Sci., 360, 579-593.
- [10] Zuo S., Ding M., Tong J., Feng L., Qi C. (2015). Appl. Clay Sci., 105-106, 118-123.
- [11] Gatica J. M., Castiglioni J., de los Santos C., Yeste M. P., Cifredo G., Torres M. (2017). Catal. Today, 296, 84-94.
- [12] Caudo S., Centi G., Genovese C., Perathoner S. (2007). Appl. Catal. B: Environ., 70, 437-446.
- [13] Dorado F., de Lucas A., García P. B., Romero A., Valverde J. L. (2006). Appl. Catal. A: Gen., 305, 189-196.
- [14] Valverde J. L., de Lucas A., Sánchez P., Dorado F., Romero A. (2003). Appl. Catal. B: Environ., 43, 43-56.
- [15] Anastas P. T., Kirchhoff M. M., Williamson T. C. (2001). Appl. Catal. A: Gen., 221, 3-13.
- [16] Tojo G., Fernández M. (2006). Ed. Springer, ISBN 978-0-387-25725-9
- [17] Davis S. E., Ide M. S., Davis R. J. (2013). Green Chem., 15, 17-45.
- [18] Dormán G., Prestwich G. D. (1994). Biochemistry, 33, 5661-5673
- [19] Holum J. R., Org. J. (1961). Chem., 26, 4814-4816.
- [20] Dutta D., Phukan A., Kumar Dutta D. (2018). Mol. Catal., 451, 178-185.
- [21] Arfaoui J., Khalfallah Boudali L., Ghorbel A., Delahay G. (2009). Catal. Today, 142, 34-238.
- [22] Chen J., Liu X., Li G., Nie X., An T., Zhang S., Zhao H. (2011). Catal. Today, 164, 364-369.
- [23] Chae H., Nam I., Ham S., Hong S. (2004). Appl. Catal. B: Environ., 53, 117-126.
- [24] Zang S., Zhang G., Qiu W., Song L., Zhang R., He H. (2016). Chinese J. Catal., 37, 888-897.
- [25] Dali A., Rekkab-Hammoumraoui I., Choukchou-Braham A., Bachir R. (2014) RSC Advances Doi: 0.1039/x0xx00000x.

# Síntesis y caracterización de catalizadores sólidos ácido-alcalinos para la producción de biodiesel

## Synthesis and characterization of acid-alkaline solid catalysts for biodiesel production

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Ing. Edgar M. Sánchez Faba**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN FRC)

esanchez@frc.utn.edu.ar

Director/es:

**Directora: Dra. Griselda A. Eimer**

**Co-directores: Dr. Gabriel O. Ferrero y Dra. Joana M. Dias**

### Resumen

Con el fin de producir biodiesel mediante catálisis heterogénea, se sintetizaron catalizadores sólidos de carácter básico y ácido, a base de sodio y cerio soportados sobre SBA-15. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X a bajo y alto ángulo, método BET, desorción a temperatura programada de dióxido de carbono y análisis FT-IR con desorción de piridina. Posteriormente, se evaluó su actividad catalítica en la reacción de transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto, en las siguientes condiciones: 10% p/p de catalizador (referida a la masa de aceite), relación molar metanol/aceite 40:1, 60 °C y 5 h. En dichas condiciones, tanto el soporte como el catalizador 20Ce/SBA-15 no fueron activos, mientras que se obtuvo casi un 98% p/p de biodiesel con el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Finalmente, se estudió la reutilización de dicho catalizador, obteniendo una alta actividad (más de 90% p/p de biodiesel) en cuatro ciclos adicionales.

Palabras claves: Biodiesel, Materiales mesoporosos, Sodio, Cerio, Aceite de girasol, Transesterificación

### Abstract

In order to produce biodiesel by heterogeneous catalysis, solid catalysts of basic and acidic character, based on sodium and cerium supported on SBA-15 were synthesized. The obtained solids were characterized by low and high angle X-ray diffraction, BET method, temperature programmed desorption of carbon dioxide and FT-IR analysis with pyridine desorption. Then, their catalytic activity was evaluated in the transesterification reaction of commercial sunflower oil with absolute methanol, under the following conditions: 10 wt% of catalyst (based on oil mass), 40: 1 methanol to oil molar ratio, 60 °C and 5 h. Under these conditions, both the support and the 20Ce/SBA-15 catalyst were not active, while almost 98 wt% of biodiesel was obtained with the 5Na/20Ce/SBA-15 catalyst. Finally, the reuse of this catalyst was studied, obtaining a high activity (more than 90 wt% of biodiesel) in four additional cycles.

Keywords: Biodiesel, Mesoporous materials, Sodium, Cerium, Sunflower oil, Transesterification

### Introducción

Debido a las fluctuaciones del precio del petróleo, la mayor toma de conciencia acerca de las emisiones de gases de efecto invernadero y el cambio climático, la comunidad científica ha centrado su atención en la producción de biocombustibles, buscando satisfacer la creciente demanda mundial de energía (Meher et al., 2013).

En el caso específico del biodiesel (FAME, fatty acid methyl ester por sus siglas en inglés), al obtenerse a partir de materias primas renovables como los aceites vegetales y grasas animales, se disminuye la huella de carbono generada (Lee et al., 2016). Asimismo, y en comparación con el diésel de petróleo, el biodiesel no contiene azufre, su combustión produce menos monóxido de carbono y emite menos material particulado (Gebremariam y Marchetti, 2018).

El biodiesel se obtiene a partir de una reacción de transesterificación o alcoholisis. El objetivo de este proceso es reducir la viscosidad y la densidad del aceite de partida. De esta manera, se mejoran las propiedades del combustible al producir ésteres de alquilo cuando los triglicéridos reaccionan con un alcohol de cadena corta, como el metanol.

La producción de biodiesel a escala industrial se lleva a cabo mediante catálisis homogénea básica, utilizando hidróxidos o metóxidos de metales alcalinos y alcalinos terreos como catalizadores. Las ventajas de este proceso son la alta velocidad de reacción y el bajo costo del catalizador. No obstante, la necesidad de etapas posteriores de purificación del producto resultan un obstáculo: se precisa neutralizar y lavar el catalizador en solución empleando grandes cantidades de agua y energía para secar el biodiesel. Esto constituye una desventaja, no sólo desde el punto de vista económico sino también desde el ambiental (Sánchez Faba et al., 2018). Por tal motivo, las investigaciones actuales están enfocadas al desarrollo de catalizadores sólidos, los cuales tienen la ventaja de poder ser reutilizados; no generando agua de desecho y facilitando la separación biodiesel-glicerol (Albayati y Doyle, 2015).

Las especies catalíticamente activas pueden ser soportadas en sólidos porosos para aumentar su superficie expuesta y, de esta forma, incrementar su actividad. Sin embargo, el desafío a la hora de sintetizar un catalizador sólido es evitar el lixiviado de dichas especies. La pérdida de estos centros en los sucesivos ciclos de reutilización reduce la vida útil del material y la ventaja que representa el empleo de catálisis heterogénea.

En el presente trabajo se expone la síntesis de catalizadores sólidos a base de sodio (Na) y cerio (Ce) soportados sobre SBA-15. El soporte mesoporoso se sintetizó mediante un proceso hidrotérmico (Zhao et al. 1998a y b) y se modificó por medio de impregnación húmeda. Se utilizaron soluciones de nitratos como fuentes de los metales, obteniéndose un catalizador con 20% p/p de cerio (20Ce/SBA-15) y uno con 5% adicional de sodio (5Na/20Ce/SBA-15). Estos materiales se calcinaron en mufla a 550 °C durante 5 h, con rampa de calentamiento de 8 °C/min, la cual resulta óptima para la obtención de las especies activas para la reacción (Sánchez Faba et al., 2018). Posteriormente, se hizo una caracterización fisicoquímica de los materiales mediante: difracción de rayos X (DRX, PANalytical X-Pert Pro X-ray) a bajo y alto ángulo para verificar el ordenamiento de poros y la presencia de especies de los metales incorporados, método BET (Micrometrics Pulse ChemiSorb 2700) para determinar la superficie específica, desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO<sub>2</sub>, ChemiSorb 2720) para estudiar la basicidad, y análisis desorción de piridina seguida por espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, Thermo Scientific Nicolet iS10) para estudiar la acidez.

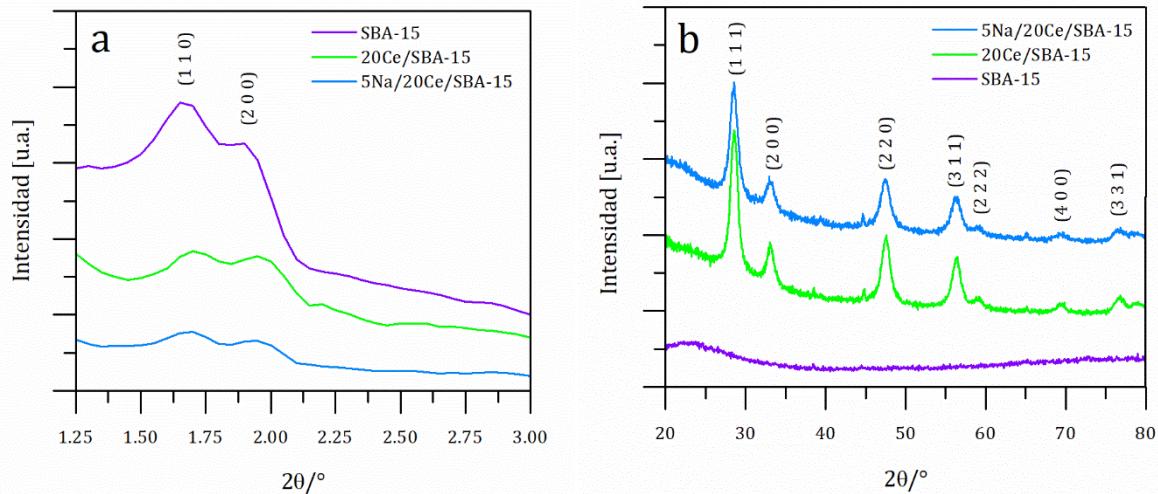
La actividad catalítica de los materiales se evaluó en la transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto. Las reacciones se llevaron a cabo bajo agitación magnética vigorosa, en un reactor discontinuo del tipo matraz de tres bocas con fondo plano. La temperatura de reacción fue de 60 °C, la relación molar metanol/aceite fue de 40:1, y la carga de catalizador fue del 10% en base a la masa de aceite. El tiempo de reacción fue de 5 h. Finalizada la reacción, la mezcla se filtró para separar el catalizador. El exceso de metanol se recuperó en el evaporador rotatorio bajo vacío. El líquido restante se dejó toda la noche en una ampolla de decantación para permitir la separación del biodiesel y del glicerol. Por su parte, el catalizador recuperado se lavó con 5 ml de acetona y se calcinó a 550 °C por 5 h con rampa de 8 °C/min previo a su reutilización en el siguiente ciclo.

Las muestras de reacción se analizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, siguiendo el método descrito por Mahamuni y Adewuyi (2009). Se utilizó un espectrómetro con accesorio horizontal Smart ARK ATR (reflectancia total atenuada). Las medidas se hicieron en el rango de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup>, a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 50 escaneos. Para la cuantificación de los productos se utilizó el software Thermo Scientific™ TQ Analyst™ 9.7, según las bandas: 1436 cm<sup>-1</sup> para los ésteres metílicos (flexión asimétrica de CH<sub>3</sub>) y 1097 cm<sup>-1</sup> para los lípidos (estiramiento axial asimétrico del grupo O-CH<sub>2</sub>-C en el glicerol de mono, di y triglicéridos).

## Resultados

### *Caracterización de los materiales*

Los patrones de DRX a bajo ángulo de los materiales sintetizados (Figura 1-a) muestran los picos característicos de difracción de los planos (1 1 0) y (2 0 0), propios de un arreglo hexagonal de poros. El pico a 0.9°, correspondiente al plano (1 0 0) no pudo ser visualizado debido a que el equipo no mide por debajo de un valor de 2θ igual a 1,2°. La Figura 1-b exhibe los patrones de DRX a alto ángulo de los materiales. El patrón de la SBA-15 sólo presenta el pico correspondiente a la sílice amorfa (~22°). En tanto, las muestras con cerio muestran los picos característicos de una estructura cúbica del tipo fluorita (JCPDS no. 034-0394) del óxido de cerio, de acuerdo a lo descrito por Cho et al. (2013). Por otro lado, el patrón del material que contiene un 5% p/p de sodio no muestra la aparición de picos adicionales, evidenciando la buena dispersión de esta fase en el catalizador (Sánchez Faba et al., 2018). No obstante, la intensidad de los picos de cerio sí se ve disminuida, posiblemente por la presencia de los óxidos de sodio y una alteración en el ordenamiento estructural del material resultante.

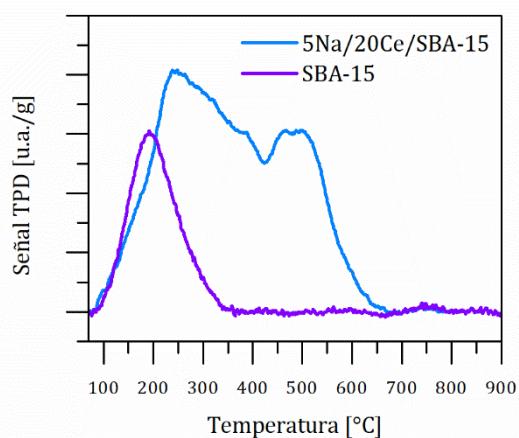


**Figura 1.** Patrones de DRX a bajo(a) y alto (b) ángulo de los materiales sintetizados.

El área específica de los sólidos determinada por el método BET se muestra en la Tabla 1. Como se puede observar, la incorporación de los metales en forma de óxidos hace disminuir el área específica de los materiales. Esto también se puede distinguir en la disminución de la intensidad de los picos del patrón DRX a bajo ángulo para los sólidos modificados con Ce y Na.

**Tabla 1.** Superficie específica de los materiales sintetizados determinada por el método BET.

Material	Superficie específica [m <sup>2</sup> /g]
SBA-15	811
20Ce/SBA-15	439
5Na/20Ce/SBA-15	263

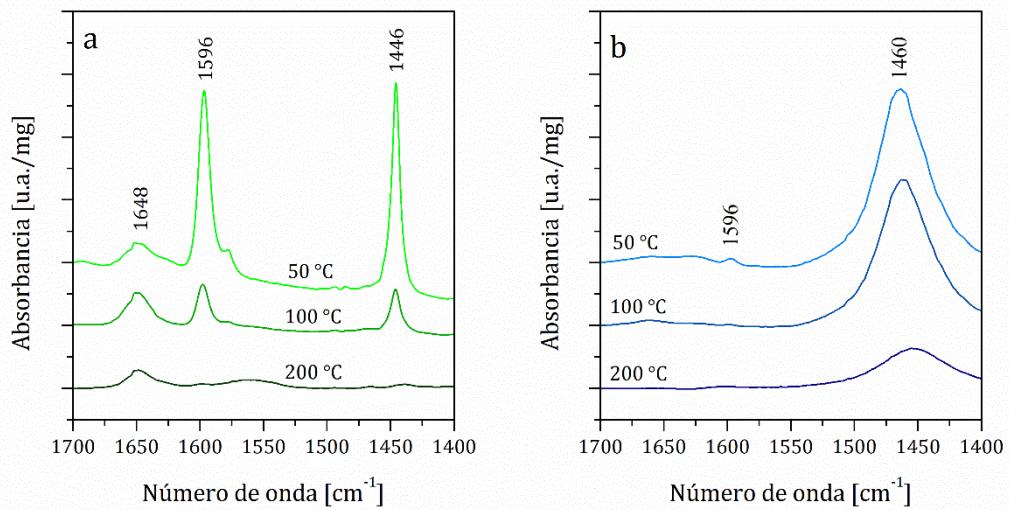


**Figura 2.** Perfil de desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada de la SBA-15 y 5Na/20Ce/SBA-15.

muestran que el catalizador impregnado sólo con cerio (Figura 3-a) exhibe picos correspondientes a sitios ácidos del tipo Lewis (1446 y 1596 cm<sup>-1</sup>) y Brønsted (1648 cm<sup>-1</sup>). Al incrementar la temperatura de desorción, las bandas correspondientes a Lewis disminuyen su intensidad mientras que la banda correspondiente a Brønsted se ve poco alterada, dando cuenta de la mayor fuerza ácida de dichos sitios. Ahora bien, el material modificado con sodio y cerio sólo exhibe bandas correspondientes a sitios de Lewis (Figura 3-b) de elevada fuerza ácida (Malhotra y Ali, 2018). Esto es confirmado por la persistencia de la banda a 1460 cm<sup>-1</sup> al evacuar la piridina a altas temperaturas y el corrimiento de dicho pico hacia menores números de onda (Parry, 1963).

Los perfiles de desorción de dióxido de carbono a temperatura programada del soporte y del catalizador modificado con sodio y cerio se muestran en la Figura 2. La banda de desorción en el rango aproximado de 70-250 °C se atribuye a sitios básicos débiles, dados por la adsorción de la molécula sonda sobre el soporte. La SBA-15 sólo exhibe un pico en esta región. En tanto, el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 muestra bandas adicionales. La banda entre 250-600 °C se debe a sitios de basicidad media, del tipo silicatos de sodio, y la banda a partir de 600 °C representa una fuerte interacción del CO<sub>2</sub> con óxidos de sodio, dando cuenta de una elevada fuerza básica [12]. De acuerdo a la integración de las áreas bajo la curva, este último material posee principalmente sitios de baja y media basicidad (24,3% y 74,1%, respectivamente), y solo un 1,6% de alta. En un trabajo previo se ha demostrado que los sitios de media y alta basicidad resultan activos para la reacción de transesterificación (Sánchez Faba et al., 2018).

Por su parte, los espectros FT-IR con desorción de piridina



**Figura 3.** Espectros FT-IR con desorción de piridina de (a) 20Ce/SBA-15 y (b) 5Na/20Ce/SBA-15.

### Producción de biodiesel

En lo que se refiere a la producción de biodiesel por el proceso homogéneo convencional, es necesario apuntar que los aceites empleados como materia prima deben cumplir algunos criterios de pureza a fin de que la reacción no derive en la formación de jabones por los altos contenidos de ácidos grasos libres (FFA, free fatty acids por sus siglas en inglés) y de humedad (Freedman et al., 1984; Santacesaria et al., 2012). Este punto crítico restringe el uso industrial de materias primas con un contenido de ácidos grasos libres superior al 1% p/p y una humedad superior al 0,06% p/p, para que el sistema sea comercialmente viable. Para verificar que el aceite de girasol comercial utilizado como materia prima en este estudio cumple con los requisitos de pureza mencionados, se le hizo una caracterización fisicoquímica. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Esto es importante también para un catalizador sólido ya que los ácidos grasos libres pueden producir jabones que tienden a solidificar en una masa semisólida y bloquea los sitios activos; en tanto, el agua puede formar una película sobre la superficie del material, impidiendo igualmente el acceso de los reactivos a los centros activos (Sánchez Faba et al., 2019).

**Tabla 2.** Caracterización fisicoquímica del aceite de girasol comercial.

Aceite	Densidad [g/cm³]	Viscosidad cinemática [mm²/s]	Contenido de triglicéridos [% p/p]	Índice de acidez [mgKOH/gaceite]	Contenido de ácidos grasos libres [% p/p]	Contenido de humedad [% p/p]
Girasol comercial	0,94	19,87	98,17	0,11	0,05	0,06

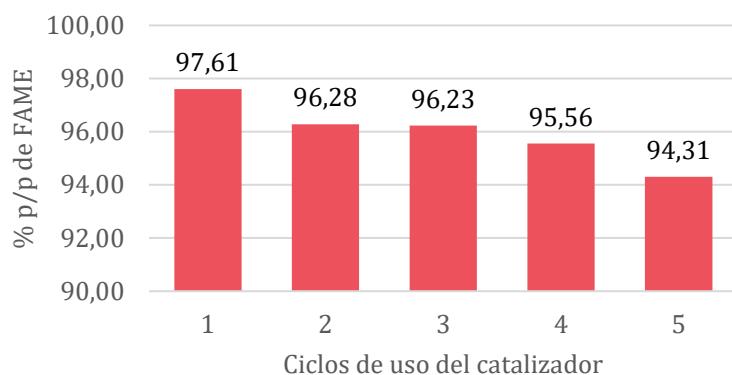
**Tabla 3.** Resultados de la transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto, empleando los distintos materiales sintetizados.

Material	% en masa de FAME
SBA-15	0
20Ce/SBA-15	0
5Na/20Ce/SBA-15	97,61

Condiciones de reacción: 8% en masa de catalizador, relación molar metanol/aceite 40:1, 60 °C y 5 h.

Luego, la Tabla 3 muestra los resultados de la actividad catalítica de los materiales sintetizados. Como es evidente, el soporte SBA-15 por sí solo no es activo en la reacción de transesterificación a pesar de su gran superficie específica y del tiempo de reacción empleado. Esto concuerda con lo esperado ya que el material es catalíticamente neutro. Sin embargo, el catalizador modificado con cerio tampoco fue activo en las condiciones seleccionadas de reacción, y a pesar de contener sitios ácidos tanto de Lewis como de Brønsted. Esto se atribuye a que la transesterificación catalizada por un ácido es mucho más lenta que la catalizada por sitios básicos. Asimismo, se requiere de temperaturas más elevadas (entre 80 y 120 °C) para que la reacción ocurra de acuerdo con la literatura (Suwannakarn et al., 2008). Por su parte, el catalizador modificado con sodio y cerio sí fue activo. Tras 5 h, se obtuvo un 97,61% p/p de FAME, resultado que supera lo exigido por los estándares internacionales (>96,5% p/p según la norma europea EN 14214).

La actividad de este catalizador se atribuye a la presencia del sodio en forma de silicatos y óxidos finamente dispersos en su superficie, como se comprobó por DRX y TPD-CO<sub>2</sub>. Además, la disminución en el área específica del material parece no tener mayor influencia en su actividad. En tanto, el empleo de metanol en exceso sirvió para desplazar el equilibrio hacia la formación del producto deseado.



**Figura 4.** Porcentajes en masa de FAME obtenidos en los sucesivos ciclos de reacción con el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15.

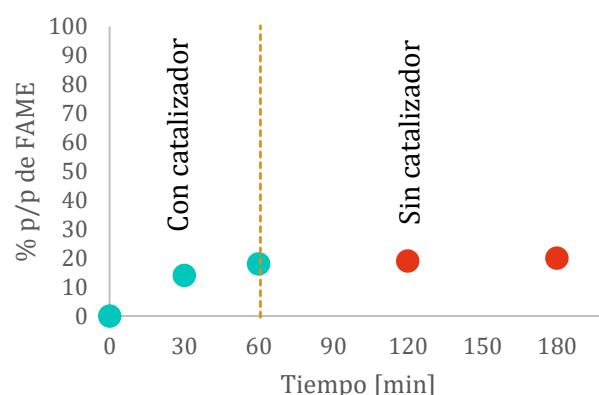
demuestran que el rendimiento de los materiales bimetálicos es mayor dada su mayor estabilidad térmica y de actividad (Malhotra y Ali, 2018). No obstante, la leve baja en la actividad en cada reciclo se atribuye al lixiviado de algunas especies activas al medio de reacción, lo que provoca que no se supere el porcentaje de FAME requerido por norma.

Finalmente, para confirmar el carácter catalítico heterogéneo de la reacción, se hizo la prueba de *filtrado en caliente* descrita por Malhotra y Ali (2018). Pasada una hora, el catalizador sólido se retiró por filtración bajo presión reducida. A continuación, la mezcla líquida resultante se volvió a llevar a 60 °C con agitación por dos horas más. Como se puede ver en la Figura 5, luego de retirar el catalizador del medio de reacción, la producción de biodiesel cesó, manteniéndose relativamente constante el porcentaje en peso de FAME (~20% p/p).

Así, luego de analizar los resultados obtenidos en este estudio, se considera que la aplicación del catalizador bimetálico 5Na/20Ce/SBA-15 constituye una alternativa promisoria para el proceso de producción de biodiesel a mayor escala.

A continuación, se hizo el estudio de la reutilización de este material en las condiciones preestablecidas. Dicho estudio resulta de interés fundamental para la catálisis heterogénea, ya que su ventaja significativa comparada a la homogénea es la posibilidad de recuperar y reutilizar el sólido varias veces. Con este fin, el catalizador recuperado por filtración se lavó con acetona para remover cualquier impureza adsorbida, y se reactivó en mufla durante 5 h. En la Figura 4 se exponen los resultados luego de cuatro ciclos adicionales de reacción.

Como se aprecia, se obtuvo más de 90% p/p de FAME en cada uno de los reciclados. Varios estudios publicados sobre catalizadores sólidos



**Figura 5.** Prueba de *filtrado en caliente* para la transesterificación catalizada con 5Na/20Ce/SBA-15.

## Referencias

- Albayati, T. y Doyle A. (2015). Encapsulated heterogeneous base catalysts onto SBA-15 nanoporous material as highly active catalysts in the transesterification of sunflower oil to biodiesel. *Journal of Nanoparticle Research*, 17, 1-10. doi: 10.1007/s11051-015-2924-6
- Cho, E.B., Yim, S., Kim, D. y Jaroniec, M. (2013). Surfactant-assisted synthesis of mesoporous silica/ceria-silica composites with high cerium content under basic conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 12595–12605. doi: 10.1039/c3ta12482g
- Freedman, B., Pryde, E.H. y Mounts, T.L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61, 1638-1643. doi: 10.1007/BF02541649
- Gebremariam, S. y Marchetti, J. (2018). Economics of biodiesel production: Review. *Energy Conversion and Management*, 168, 74-84. doi: 10.1016/j.enconman.2018.05.002
- Lee, H., Juan, J., Yun Hin, T.Y. y Ong, H. (2016). Environment-Friendly Heterogeneous Alkaline-Based Mixed Metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production. *Energies*, 9, 611-623. doi: 10.3390/en9080611

Mahamuni, N. y Adewuyi, Y. (2009). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel–Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil. *Energy & Fuels*, 23, 3773-3782. doi: 10.1021/ef900130m

Malhotra, R. y Ali, A. (2018). Lithium-doped ceria supported SBA-15 as mesoporous solid reusable and heterogeneous catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of waste cottonseed oil. *Renewable Energy*, 119, 32-44. doi: 10.1016/j.renene.2017.12.001

Meher, L.C., Churamani, C.P., Arif, Md., Ahmed, Z. y Naik, S.N. (2013). Jatropha curcas as a renewable source for biofuels—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 397-407. doi: 10.1016/j.rser.2013.05.065

Parry, E. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 2, 371-379. doi: 10.1016/0021-9517(63)90102-7

Sánchez Faba, E.M., Ferrero, G.O., Dias, J.M. y Eimer, G.A. (2018). Thermo-chemically tuning of active basic sites on nanoarchitected silica for biodiesel production. *Molecular Catalysis*, Article in press. doi: 10.1016/j.mcat.2018.08.013

Sánchez Faba, E.M., Ferrero, G.O., Dias, J.M. y Eimer, G.A. (2019). Alternative Raw Materials to Produce Biodiesel through Alkaline Heterogeneous Catalysis. *Catalysts*, 9, 690-704. doi: 10.3390/catal9080690

Santacesaria, E., Vicente, G.M., Di Serio, M. y Tesser, R. (2012). Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today*, 195, 2-13. doi: 10.1016/j.cattod.2012.04.057

Suwannakarn, K., Lotero, E., Goodwin, J.G. y Lu, C. (2008). Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. *Journal of Catalysis*, 255, 279-286. doi: 10.1016/j.jcat.2008.02.014

Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F. y Stucky, G.D. (1998a). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 6024-6036. doi: 10.1021/ja974025i

Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. y Stucky, G.D. (1998b). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279, 548-552. doi: 10.1126/science.279.5350.548

# Etapa inicial: “Asfaltos altamente modificados con polvo de NFU en mezclas asfálticas retardantes de la fisuración refleja”.

Initial stage: "Highly modified asphalts with NFU powder in asphalt mixtures retarding reflex cracking".

Presentación: 07/10/2019

Doctorando:

**Adrian Segura**

CINTEMAC

adrian-segura@hotmail.com

Director/es:

**Director: Dr. Gerardo Botasso**

**Co directora: Dra. Belén Raggiotti**

## Resumen

El deterioro prematuro de las capas retardantes de las fisuras reflejas, ocasiona reiteradas tareas de mantenimiento en las capas de rehabilitación colocadas sobre ellas, generando incrementos en los costos de conservación de los pavimentos. En búsqueda de mejorar esta situación, se han interpuesto geogrillas y geosintéticos en dichas capas, implicando mayores costos, que en algunos proyectos, puede resultar prohibitivo. Se genera así la necesidad de mejorar las capas arena – asfalto normalmente utilizadas en estas tareas, como una de las alternativas más competitivas. Es por ello que se plantea como hipótesis que las capas arena – asfalto con alto contenido de polvo de neumáticos fuera de uso (NFU) presentarán mejores características elásticas y resistencia a fatiga, en conjunto con la capa de rehabilitación colocada por encima, dando por resultado una mayor vida útil del sistema. Por esto el objetivo planteado es estudiar la respuesta bajo solicitud dinámica de mezclas asfálticas retardantes de la fisuración refleja elaboradas con asfaltos fuertemente modificado con polvo de NFU y su comparación con sistemas convencionales.

Palabras claves: Asfalto, Neumátic, Reología, Fisuración Refleja

## Abstract

The premature deterioration of the retarding layers of the reflected fissures causes repeated maintenance tasks in the rehabilitation layers placed on them, generating increases in the costs of pavement conservation. In search of improving this situation, geogrillas and geosynthetics have been interposed in these layers, implying higher costs, than in some projects, it can be prohibitive. This creates the need to improve the sand - asphalt layers normally used in these tasks, as one of the most competitive alternatives. That is why it is hypothesized that the sand - asphalt layers with high dust content of out-of-use tires (NFU) will have better elastic characteristics and fatigue resistance, together with the rehabilitation layer placed above, resulting in longer system life. For this reason, the objective is to study the response on dynamic request of asphalt mixtures retarding the cracking reflex elaborated with asphalts strongly modified with NFU powder and its comparison with conventional systems.

Keywords: Asphalt, Tire, Rheology, Reflex Cracking

## Introducción

Muchos aditivos han sido estudiados con la finalidad de mejorar las propiedades de los asfaltos. Por otro lado, la generación de neumáticos fuera de uso (NFU) en el mundo va creciendo, y particularmente en Argentina los neumáticos son arrojados a vertederos sin tratamiento. Por ello, es necesario estudiar tecnologías de inclusión de mayor cantidad de caucho en asfaltos [1]. Por otra parte, el deterioro temprano de las capas que retardan las fisuras reflejas, ocasiona frecuentes tareas de mantenimiento en las capas de rehabilitación colocadas sobre ellas, incrementando los costos de conservación de los pavimentos. En búsqueda de mejorar esta situación, se han interpuesto geogrillas y geosintéticos [2] en dichas capas, implicando mayores costos, que en algunos proyectos, puede resultar prohibitivo. Se genera así la necesidad de mejorar las capas arena - asfalto normalmente utilizadas [3] en estas tareas. Para esto, se planteó como objetivo obtener un asfalto altamente modificado que pueda ser utilizado en dichas mezclas que permita mejorar su prestación [4]. Para lograrlo, se elaborará un asfalto con elevado contenido de polvo de neumático fuera de uso (NFU) dando por resultado una alta viscosidad [5]. Se espera tenga mejores características elásticas y mayor resistencia a fatiga. Estas se valorarán a través de ensayos de caracterización reológica de viscosidad y de medición del módulo de cizallamiento complejo y ángulo de fase. Luego se pretende elaborar dos modelos de probetas de ensayo que representen diferentes situaciones de sistemas de rehabilitación. En el primer modelo se contempla la situación de una capa de rehabilitación con mezcla asfáltica convencional y que la capa de retardo de fisura sea elaborada con distintos asfaltos, y el segundo mantener la misma capa intermedia (retardo fisura) elaborada con asfalto con NFU y las de refuerzo se realice con asfaltos modificados.

## Metodología

La propuesta pretende desarrollar el asfalto altamente modificado con polvo de NFU y valorar su desempeño. Este se fabricará a partir de asfalto convencional al que se le adicionará neumático triturado. Esta modificación se realizará en el equipo de dispersión construido para tal fin, ver Figura 1 Der. Posteriormente evaluar la velocidad de propagación de fisuras de una capa arena - asfalto, siendo ésta elaborada con asfalto modificado con alto contenido de NFU, colocada entre la capa asfáltica fisurada y la de rehabilitación. Esta se comparará con otros dos sistemas de las mismas tres capas en los que la intermedia, se realice una con asfalto convencional y otra con asfalto modificado con polímero virgen, como se puede observar en la Figura 3. Por otro lado también evaluar dicha propagación, en un sistema que consista en la capa asfáltica fisurada, la intermedia realizada con asfalto con alto contenido de polvo de NFU y la de rehabilitación con distintas mezclas asfálticas, como se muestra en la Figura 4. Esta última se realizará una con asfalto modificado con polímero virgen y la otra con alto contenido de polvo de NFU. El equipo que se utilizará simulando la acción del tránsito, de acuerdo a lo mencionado, será el de módulo dinámico.

Las tareas propuestas son las siguientes:

### 1. Dispersión de los polímeros en el asfalto.

Determinación de la máxima tasa de polvo de NFU a incorporar para alcanzar los límites establecidos en las especificaciones consultadas para este tipo de asfalto [6]. También la dispersión del polímero virgen SBS en el ligante asfáltico. Para esto se realizará lo siguiente:

- Obtención del polvo de NFU de características acordes para su uso como modificador. Ver Figura 1. Izq.
- Caracterización del asfalto base para ser modificado.
- Microdispersión del NFU en el asfalto base con diferentes porcentajes de incorporación. Ver Figura 1. Der.



Figura 1: Izq. Polímero SBS. Centro Polvo NFU. Der. Equipo de dispersión polímero en asfalto.

### 2. Caracterización reológica de los asfaltos obtenidos. Para esto se realizará lo siguiente:

- Clasificación por viscosidad, recuperación elástica por torsión, ductilidad, viscosidad rotacional, penetración, punto de ablandamiento, punto de inflamación, valoración de las estabilidades de las microdispersiones mediante técnicas de estabilidad al almacenamiento. Ver Figura 2.
- Valoración reológica mediante los ensayos en el DSR. Ver Figura 2.

- Análisis de los resultados obtenidos en el ensayo DSR y su posible influencia en el desempeño de estos asfaltos en las mezclas elaboradas con ellos.

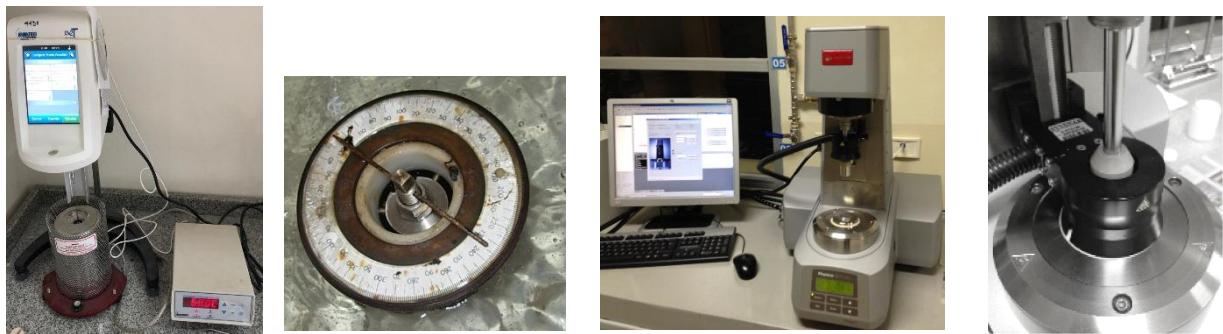


Figura 2: de izq. a der. las imágenes son: viscosímetro, recuperación elástica torsional, reómetro de corte.

3. Diseño de las mezclas asfálticas. Para esto se realizará lo siguiente:

- Caracterización de los agregados.
- Dosificación de las mezclas asfálticas usadas como capa de rehabilitación con los tres asfaltos: convencional, modificado con SBS y con NFU. La misma se llevará a cabo mediante el método Marshall.
- Dosificación de la arena asfalto con los tres asfaltos: convencional, modificado con SBS y con NFU. La misma se realizará siguiendo las especificaciones técnicas para este tipo de mezcla. [7]
- Dosificación de la mezcla de la capa inferior.

4. Diseño de los sistemas propuestos en los dos modelos, ver Figura 3 y 4. Para esto se realizará lo siguiente:

- En los moldes modificados del equipo de ahuellamiento, se conformarán las probetas para elaborar los modelos.
- La capa inferior que simule el pavimento existente, se realizará de una mezcla asfáltica convencional. Sobre la misma se generará una fisura que será rellenada con un sellador asfáltico con el objetivo de simular el sellado previo que se realiza normalmente a estas fisuras.
- La capa arena asfalto se colocará sobre la anterior. Previo a esto, se realizará un riego de liga entre ambas capas. El mismo procedimiento se repetirá entre la capa intermedia y la superior que simule la de rehabilitación.

5. Evaluación de la propagación de fisuras y comportamiento estructural de los modelos 1 y 2. Para esto se realizará lo siguiente:

- Solicitación dinámica de las probetas elaboradas mediante el equipo de módulo dinámico [2] simulando la acción del tránsito. Ver Figura 5 centro y der.
- Evaluación de la velocidad de propagación y desplazamientos verticales y horizontales de las fisuras.
- Determinación del ahuellamiento mediante el equipo Wheel Tracking Test (WTT) en los dos modelos. Ver Figura 5 izq.

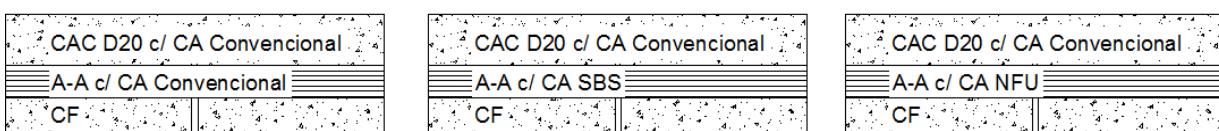


Figura 3: esquema de modelo 1. CAC D20: concreto asfáltico denso tmáx. 20 mm. A-A C: Arena asfalto. CA: cemento asfáltico. SBS: polímero virgen. NFU: neumático fuera de uso.

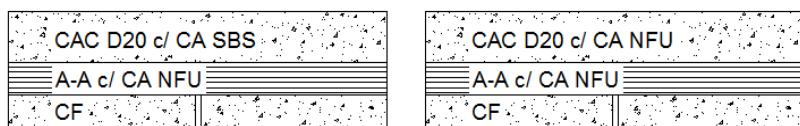


Figura 4: esquema de modelo 2. CAC D20: concreto asfáltico denso tmáx. 20 mm. A-A C: Arena asfalto. CA: cemento asfáltico. SBS: polímero virgen. NFU: neumático fuera de uso.



Figura 5: Izq. equipo WTT. Centro Simulador tránsito (equipo módulo dinámico). Der. evaluación en otros modelos y materiales.

## Conclusiones

Dado el reciente inicio de las tareas planteadas en el proyecto, hasta ahora se ha logrado una revisión bibliográfica y conocimiento del estado del arte. Asimismo se ha obtenido, a través de empresas, los materiales necesarios para la experimentación. Por esto es que aún no se disponen avances a nivel experimental. Las imágenes presentadas corresponden a los equipos disponibles en experiencias similares y a investigaciones realizadas con asfaltos modificados con una menor cantidad de NFU.

## Referencias

1. Potarsky,K., Bertalot, E. (2017). Comenzando por el reciclaje de neumáticos. SLT Caucho, N°21, pág. 14-21.
2. L. Delbono (2014). Estudio de grillas poliméricas en sistemas anti-reflejo de fisuras bajo solicitudes dinámicas.
3. Jorge Totiscarelli y Asociados S.A (2008). Membrana anti-fisura de arena-asfalto en repavimentaciones. Comportamiento estructural. XXXV Reunión del Asfalto, Rosario, Argentina.
4. G. Botasso (2018). Dispersiones de neumáticos fuera de uso. Su empleo en mezclas asfálticas densas y antideslizantes.
5. Gaspar, A. (2016). Reología de los cementos asfáticos. TA Instruments. Houston. Texas, USA.
6. Medina Gallego J (2004). Tipos de mezclas bituminosas con caucho de neumáticos. Experiencia española en la conservación de carreteras. Universidad politécnica de Madrid.
7. Manual de empleo de caucho de BFU en mezclas bituminosas. Centro de estudios y experimentación de obras públicas. Ministerio de Medio ambiente y de Fomento de España (2007)

# Aprovechamiento de desechos lignocelulósicos derivados de la producción industrial de aceite de palma en el desarrollo de materiales compuestos

## Exploitation of lignocellulosic wastes derived from palm oil industrial production for composite materials development.

Presentación: 00/00/0000

### Doctorando:

#### **Lauro Vladimir Valle Alvarez**

Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros, Escuela Politécnica Nacional, Quito-Ecuador

Centro Experimental de la Vivienda Económica – CONICET

Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba

vladimirvalle81@hotmail.com

### Director/es:

#### **Dr. Jerónimo Kreiker - Director**

#### **Dra. Belén Raggiotti - Codirectora**

#### **Dr. Francisco Cadena - Codirector**

### Resumen

La creciente actividad industrial de extracción del aceite de palma africana (*Elaeis guineensis Jacq.*) en el Ecuador ha provocado la generación de elevados volúmenes de residuos de raquis, los cuales actualmente son dispuestos a cielo abierto en las plantaciones de este vegetal. Por tal motivo, el objetivo de la propuesta doctoral es obtener materiales compuestos a partir de matrices termoplásticas y desechos lignocelulósicos derivados de la producción industrial de aceite de palma africana en Ecuador. Como etapa inicial se ha realizado la recolección y molienda de los desechos de fibra. Una vez determinado el comportamiento granulométrico de la fibra molida se procedió a la caracterización de la composición fisicoquímica y al análisis por espectrometría infrarroja con transformadas de Fourier. Los resultados muestran comportamiento granulométrico independiente de la ubicación de la fibra en el raquis y mayor porcentaje de retenido a una abertura de malla de 0,42 mm. La espectrofotometría infrarroja evidencia la presencia de bandas características de la celulosa, hemicelulosa y lignina de similar intensidad en cualquier fracción peduncular del residuo.

Palabras claves: Raquis de palma africana, Materiales compuestos, Granulometría, FTIR.

### Abstract

Fast-growing of African palm oil (*Elaeis guineensis Jacq.*) industry in Ecuador has generated large quantities of empty-fruit-bunch wastes which are currently disposed over the soil of palm plantations. In this context, the objective of the doctoral study is to obtain composite materials based on thermoplastic matrices and lignocellulosic wastes derived from the industrial production of African palm oil in Ecuador. Initially, collection and milling of fiber wastes were carried out. Once the granulometric behavior of the ground fiber was determined, both physicochemical characterization and infrared spectrometry with Fourier transform analysis were accomplished. The results show that granulometric distribution is not correlated to fiber location in empty-fruit-bunch. In addition, greater percentage of retention at 0.42 mm mesh size was observed. Infrared spectrophotometry bands are associated to cellulose, hemicellulose and lignin. Those bands present similar intensity in any peduncle fraction of the waste.

Keywords: Empty-fruit-bunch oil palm, Composites, Grain-size, FTIR.

## Introducción

La dinámica demanda de aceites vegetales ha dado lugar a un incremento importante del sector agroindustrial internacional. Actualmente, el Ecuador ocupa el octavo lugar a nivel mundial en la elaboración de aceite de palma (*Elaeis guineensis Jacq.*) (IndexMundi, 2018). Las estadísticas agrícolas señalan que en Ecuador la palma africana es el segundo cultivo con mayor superficie sembrada después del arroz. En el censo palmero se ha identificado que la producción de palma africana en el año 2017 fue de 3'275.993 toneladas métricas, concentrándose la mayor superficie agrícola en las zonas húmedo-tropicales de las provincias de Santo Domingo de los Tsáchilas, Esmeraldas, Los Ríos y Sucumbíos. De la superficie total de cultivo, el 60% corresponde a la variedad *INIA-Tenera*, híbrido entre las variedades *dura* y *pisifera*. De esta forma se genera un aporte al producto interno bruto agrícola del 4,53% (FEDAPAL, 2017).

La progresiva actividad agroindustrial asociada a este sector implica, de forma inherente, la generación de una extensa gama de subproductos y residuos (Quevedo, 2013). En este sentido, se estima que la cantidad total de residuos sólidos generados anualmente bordea las 6'870.000 toneladas métricas (Calderón, Andrade, Lizarzaburu, & Masache, 2017). Particularmente, se ha identificado una elevada tasa de generación de desechos vegetales derivados del procesamiento del racimo fresco. Estos residuos están constituidos por raquis, fibra y cuesco; no obstante, el raquis es el residuo generado en mayor proporción, alcanzando las 825.600 toneladas métricas por año (Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables, 2015). En la actualidad y en la mayor parte de los casos la disposición final de este residuo es a suelo abierto.

Pese a que los estudios relativos al desarrollo de materiales elaborados con residuos agroindustriales de palma aceitera crecen a nivel mundial, gran parte de ellos han sido realizados únicamente con residuos originarios del sudeste asiático, India y África occidental (Abdullah, Nazir, Raza, Wahjoedi, & Yussof, 2016; Ching et al., 2014; Rozman, Lai, Ismail, & Mohd Ishak, 2000; Rozman et al., 1999; Rozman, Saad, & Ishak, 2002; Shinoj, Visvanathan, Panigrahi, & Kochubabu, 2011; Wirjosentono, Guritno, & Ismail, 2004). Por otra parte, la microestructura y propiedades de las fibras lignocelulósicas dependen en gran medida de la variedad cultivada así como también de factores edafoclimáticos de la plantación y de la zona geográfica (Mohit & Arul Mozhi Selvan, 2018), por lo que las investigaciones llevadas a cabo con residuos procedentes de otras zonas geográficas, no son completamente extrapolables a la realidad latinoamericana.

Tomando en cuenta que en el Ecuador la mayor parte de cultivo corresponde a una especie híbrida y que existen diferencias constitutivas fundamentales entre desechos de distintos orígenes, el objetivo del trabajo doctoral es obtener materiales compuestos a partir de matrices termoplásticas y desechos lignocelulósicos derivados de la producción industrial de aceite de palma africana en Ecuador. Para tal efecto la configuración metodológica comprende, en primer lugar, la caracterización del residuo de raquis así como de matrices de polietileno y polipropileno juntamente con residuos industriales y/o urbanos de estos materiales poliméricos. A partir de las materias primas caracterizadas se elaborarán composites, los cuales serán evaluados en su potencial de aplicación en la industria de la construcción. Dentro de este contexto, el propósito de esta investigación es presentar resultados parciales de la etapa inicial de la investigación, correspondiente a la caracterización de los residuos de raquis.

## Metodología

### Recolección y acondicionamiento de residuos

Los desechos de raquis fueron donados por la empresa Teobroma- Alcopalma ubicada en el kilómetro 34 vía Santo Domingo – Quinindé, provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas, Ecuador. Dichos desechos provienen de la etapa de disfrutamiento de la extracción industrial de aceite de palma.

Las muestras recolectadas se sometieron a separación de impurezas (flores no desarrolladas, frutos normales y partenocápicos, suciedad y piedras), seguidamente se sometieron a un pre-secado a condiciones ambientales (cielo abierto) por 3 días. A continuación, se clasificó de forma manual la fibra de las dos fracciones pedunculares del raquis y posteriormente se sometió a reducción de tamaño en un molino de cuchillas marca Shini modelo SG-2348E. La fibra molida se secó en estufa a 60°C por 24 horas. Finalmente, se evaluó la distribución del tamaño de la fibra molida en un sistema de tamices normalizados ASTM de mallas 16, 20, 30, 40, 50, 60. La fibra tamizada se almacenó en desecadores a temperatura ambiente ( $18\pm2^{\circ}\text{C}$ ).

### Caracterización física y química de las fibras

La composición de las fibras fue evaluada sobre la base de estándares, de acuerdo con el siguiente detalle:

- Contenido de humedad inicial: TAPPI-T-412 m (6)
- Celulosa: TAPPI T-17-m-55,
- Lignina: ASTM D1106-96
- Resinas, ceras y grasas: ASTM- D1107-96.

## Análisis por espectrometría infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)

La identificación de grupos funcionales de la fibra, proveniente de cada pedúnculo, fue evaluada por medio de FTIR en modo de reflectancia total atenuada. Las muestras fueron ensayadas en el rango de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , con 16 barridos y resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , por medio de un espectrofotómetro marca Jasco modelo FT/IR-C800.

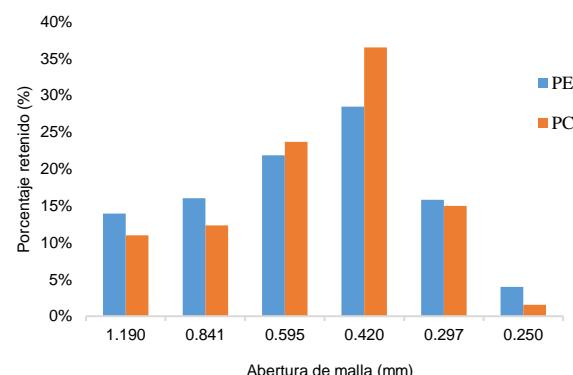
## Resultados

Los residuos recolectados presentaron diferencias en la coloración de sus partes constitutivas. Esta diferencia se debe a que el raquis está compuesto fundamentalmente por un pedúnculo o eje central (PC) así como también por espinas de espiguillas y pedúnculos de espiguillas (PE). La Figura 1(a) muestra las fracciones pedunculares del residuo recolectado.

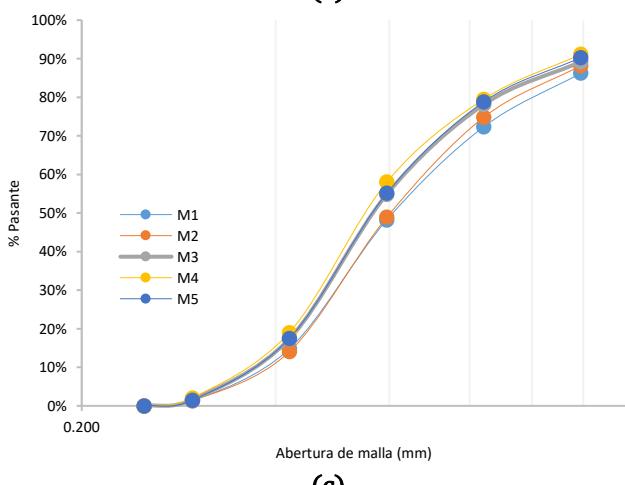
Los resultados de la evaluación granulométrica, presentados en la Figura 1(b), (c) y (d), evidencian una amplia distribución de tamaño de fibra, misma que es similar para los dos pedúnculos. La mayor proporción de retenido se exhibe a una abertura de malla de 0,42 mm (malla #40). Adicionalmente, se observa un valor similar del d<sub>80</sub> para los pedúnculos central y de espiguillas, el cual corresponde a una abertura de malla que se encuentra en el rango de 0,841 a 1,00 mm (malla #20 a malla# 18).



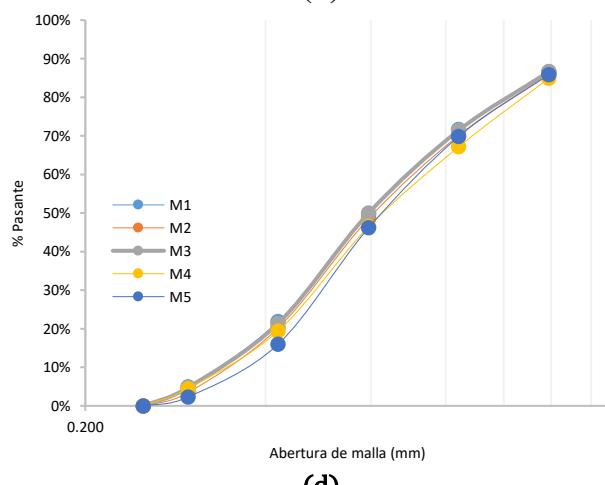
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1. (a) Residuos de raquis de palma africana (b) Distribución de tamaño de fibra molida, (c) Granulometría pedúnculo central y (d) Granulometría pedúnculo de espiguillas.

## Caracterización física y química

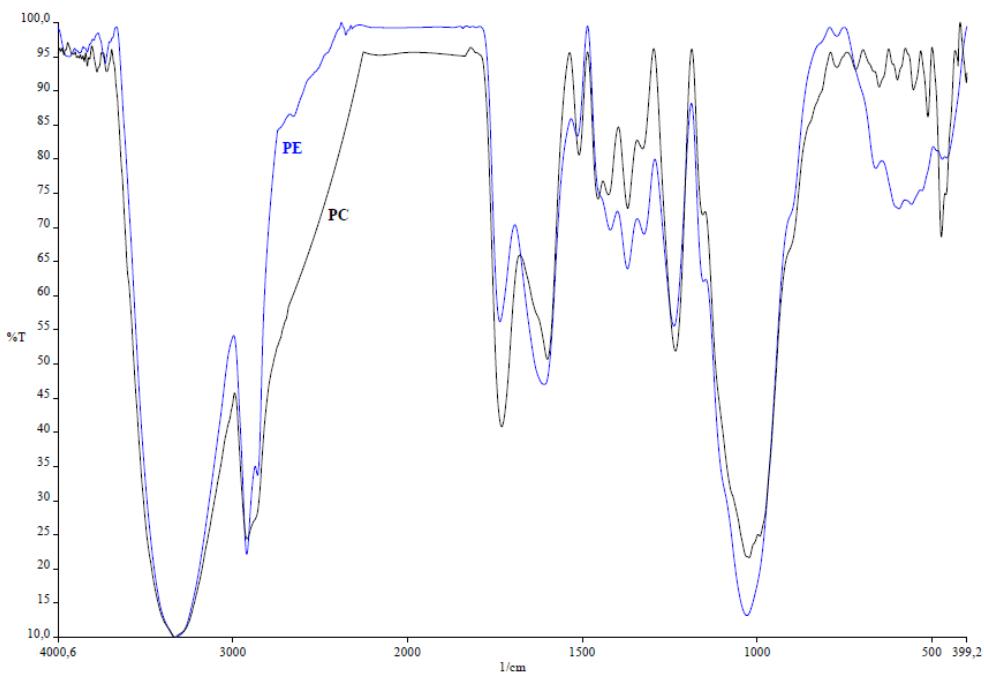
Los resultados del estudio fisicoquímico de las fibras se presentan en la Tabla 1. Las fibras provenientes de la variedad híbrida *INIAP-Tenera* exhiben valores de contenido de humedad, celulosa y lignina que se encuentran dentro de los rangos citados en estudios similares (Anyaoha, Sakrabani, Patchigolla, & Mouazen, 2018; Chang, 2014); sin embargo, los resultados de celulosa y lignina son marcadamente inferiores a los reportados por Ghalia *et al* (Abu Ghalia & Abdelrasoul, 2019). Por otra parte, la información referida a la caracterización química demuestra que la composición no difiere significativamente con la ubicación de la fibra en el residuo.

**Tabla 1. Caracterización física y química de fibra de palma africana variedad INIAP-Tenera**

Ubicación de la fibra en el residuo	Contenido de humedad (%)	Contenido en base seca (%)		
		Celulosa	Lignina	Resinas, ceras y grasas
Pedúnculo central	6,93 ± 0,13	45,81 ± 1,08	23,63 ± 1,54	2,70 ± 0,12
Pedúnculo de espiguillas	7,13 ± 0,10	46,14 ± 1,05	26,31 ± 2,81	2,91 ± 0,24

### Espectrofotometría FTIR

Los resultados presentados en la Figura 2 evidencian la presencia de varios grupos funcionales característicos de fibras naturales lignocelulosicas. De forma general, no se observan diferencias sustanciales entre los espectros de fibras de los pedúnculos central y aquellos de las fibras de pedúnculos de espiguillas. A  $3328\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha de elevada intensidad correspondiente al estiramiento de grupo OH (Abdullah et al., 2016; Chaiwong, Samoh, Eksomtramage, & Kaewtatip, 2019; Khalili, Tshai, & Kong, 2018; Zakaria, Hamzah, Murshidi, & Deraman, 2001), la cual para el caso de fibras lignocelulosicas está asociada principalmente a la presencia de alcoholes y fenoles (Kakou et al., 2014). Las bandas a  $2921$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  se asocian a la vibración del grupo C–H y del estiramiento simétrico del C–H<sub>2</sub>, respectivamente (Chaiwong et al., 2019; Limited, 2012). Los grupos carbonilos presentes en la hemicelulosa y ceras se confirman por medio de la banda a la longitud de onda de  $1735\text{ cm}^{-1}$ . La banda de transmitancia a  $1158\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la vibración de estiramiento del grupo C–O–C del anillo piranoso en polisacáridos. Adicionalmente, la existencia de enlaces glucosídicos se corrobora por medio de la banda a  $898\text{ cm}^{-1}$  (Khalili et al., 2018).



**Figura 2. Espectro infrarrojo de fibras procedentes del raquis de palma africana**

Desde la perspectiva de los componentes químicos de las fibras, las bandas asociadas a los anillos aromáticos de la lignina se observan a  $1455$  y  $1511\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, las bandas a  $1029, 1234, 1319, 1371, 1421, 1735, 2921$  y  $3328\text{ cm}^{-1}$  identifican la presencia de hemicelulosa. En tanto que, las bandas de absorción a  $898, 1029$  y  $1158\text{ cm}^{-1}$  confirman la existencia de celulosa en las muestras ensayadas (Abdullah et al., 2016; Palamae, Dechatiwongse, Choorit, Chisti, & Prasertsan, 2017).

### Conclusiones

El proceso de molienda de los residuos de raquis de palma africana genera fibras con elevada distribución de tamaño y de comportamiento granulométrico independiente de la ubicación de la fibra en el raquis. El mayor porcentaje de retenido de fibra se obtiene con abertura de malla de  $0,42\text{ mm}$ , en tanto que el  $d_{80}$  corresponde a una abertura de malla entre  $0,841$  y  $1,00\text{ mm}$ .

Los resultados de caracterización permiten establecer que no existen diferencias significativas en la estructura fisicoquímica de las fibras del pedúnculo central en comparación con aquellas ubicadas en el pedúnculo de espiguillas. De igual forma, la espectrofotometría FTIR evidencia la presencia de bandas características de la celulosa, hemicelulosa y lignina de similar intensidad en cualquier fracción peduncular del residuo.

## Referencias

- Abdullah, M. A., Nazir, M. S., Raza, M. R., Wahjoedi, B. A., & Yussof, A. W. (2016). Autoclave and ultra-sonication treatments of oil palm empty fruit bunch fibers for cellulose extraction and its polypropylene composite properties. *Journal of Cleaner Production*, 126, 686–697. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.107>
- Abu Ghalia, M., & Abdelrasoul, A. (2019). *Compressive and fracture toughness of natural and synthetic fiber-reinforced polymer. Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00007-2>
- Anyaoha, K. E., Sakrabani, R., Patchigolla, K., & Mouazen, A. M. (2018). Critical evaluation of oil palm fresh fruit bunch solid wastes as soil amendments: Prospects and challenges. *Resources, Conservation and Recycling*, 136(April), 399–409. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.022>
- Calderón, M., Andrade, F., Lizarzaburu, L., & Masache, M. (2017). Valoración económica de los cobeneficios del aprovechamiento energético de los residuos agrícolas en el Ecuador. *Estudios Del Cambio Climático En América Latina*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.32632.96005>
- Chaiwong, W., Samoh, N., Eksomtramage, T., & Kaewtatip, K. (2019). Surface-treated oil palm empty fruit bunch fiber improved tensile strength and water resistance of wheat gluten-based bioplastic. *Composites Part B*, 176(July), 107331. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107331>
- Chang, S. H. (2014). An overview of empty fruit bunch from oil palm as feedstock for bio-oil production. *Biomass and Bioenergy*, 62, 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.01.002>
- Ching, K. S., Ealid, M., Ching, Y. C., Haniff, M., Khalid, M., & Beg, M. T. H. (2014). Preparation and characterisation of polyvinyl alcohol/oil palm empty fruit bunch fibre composite. *Materials Research Innovations*, 18(sup6), S6-364-S6-367. <https://doi.org/10.1109/ICOSP.2014.7015295>
- FEDAPAL. (2017). Ficha importancia palma 17.
- IndexMundi. (2018). Palm Oil Production. Retrieved October 29, 2018, from <https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palm-oil&graph=production>
- Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables. (2015). *Congreso Internacional Investigación, desarrollo e innovación en Sostenibilidad Energética*.
- Kakou, C. A., Arrakhiz, F. Z., Trokourey, A., Bouhfid, R., Qaiss, A., & Rodrigue, D. (2014). Influence of coupling agent content on the properties of high density polyethylene composites reinforced with oil palm fibers. *Materials and Design*, 63, 641–649. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.044>
- Khalili, P., Tshai, K. Y., & Kong, I. (2018). Comparative Thermal and Physical Investigation of Chemically Treated and Untreated Oil Palm EFB Fiber. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 3185–3192. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.01.127>
- Limited, W. P. (2012). *Handbook of natural fibres Volume 1: Types, properties and factors affecting breeding and cultivation*. (R. Kozłowski, Ed.). Philadelphia: Woodhead Publishing Limited.
- Mohit, H., & Arul Mozhi Selvan, V. (2018). A comprehensive review on surface modification, structure interface and bonding mechanism of plant cellulose fiber reinforced polymer based composites. *Composite Interfaces*, 25(5–7), 629–667. <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1444832>
- Palamae, S., Dechatiwongse, P., Choorit, W., Chisti, Y., & Prasertsan, P. (2017). *Cellulose and hemicellulose recovery from oil palm empty fruit bunch (EFB) fibers and production of sugars from the fibers*. *Carbohydrate Polymers* (Vol. 155). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.004>
- Quevedo, T. (2013). *Agroindustria y Concentración de la Propiedad de la Tierra*. Quito.
- Rozman, H. D., Lai, C. Y., Ismail, H., & Mohd Ishak, Z. A. (2000). Effect of coupling agents on the mechanical and physical properties of oil palm empty fruit bunch-polypropylene composites. *Polymer International*, 49(11), 1273–1278. [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200011\)49:11<1273::AID-PI469>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200011)49:11<1273::AID-PI469>3.0.CO;2-U)
- Rozman, H. D., Lim, P. P., Abusamah, A., Kumar, R. N., Ismail, H., & Ishak, Z. A. M. (1999). The Physical Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch (EFB) Composites Made from Various Thermoplastics. *International Journal of Polymeric Materials*, 44(1–2), 179–195. <https://doi.org/10.1080/00914039908012144>
- Rozman, H. D., Saad, M. J., & Ishak, Z. A. M. (2002). Modification of Oil Palm Empty Fruit Bunches with Maleic Anhydride: The Effect on the Tensile and Dimensional Stability Properties of Empty Fruit Bunch/Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(M), 827–835. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00109-5)
- Shinoj, S., Visvanathan, R., Panigrahi, S., & Kochubabu, M. (2011). Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 7–22. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.09.009>
- Wirjosentono, B., Guritno, P., & Ismail, H. (2004). Oil palm empty fruit bunch filled polypropylene composites. *International Journal of*

*Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 53(4), 295–306. <https://doi.org/10.1080/00914030490429942>

Zakaria, S., Hamzah, H., Murshidi, J. A., & Deraman, M. (2001). Chemical modification on lignocellulosic polymeric oil palm empty fruit bunch for advanced material. *Advances in Polymer Technology*, 20(4), 289–295. <https://doi.org/10.1002/adv.10003>

# Eliminación de contaminantes orgánicos en agua empleando nanomateriales catalíticos fotoactivos

## Elimination of organic pollutants in water using photoactive nanomaterials.

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Ariel José Vinuesa**

Centro de Investigación y Tecnología Química UTN-CONICET

arielvinuesa@gmail.com

Directora: Dra. **Clara Saux**      Co-Directora: **Dra. María Soledad Renzini**

### Resumen

La producción de agentes químicos contaminantes provenientes de actividades industriales, agrícolas y domésticas, como también sus emisiones, son algunos de los problemas medioambientales que están ganando cada vez más relevancia. Debido al crecimiento demográfico y el consecuente aumento de la actividad antropogénica, los cursos de agua constituyen uno de los recursos naturales más perjudicados. Como consecuencia, el medio ambiente y la calidad de vida de los habitantes del entorno se ven gravemente afectados. Cabe destacar que en los últimos años se ha detectado la presencia de ciertos contaminantes, tales como fármacos o pesticidas, en bajas concentraciones aún en el agua tratada. A los mismos se los denomina Contaminantes Emergentes puesto que su presencia ha sido detectada recientemente gracias al avance en las técnicas analíticas, pero cuyo consumo regular puede provocar serios problemas a la salud y al ambiente y que las tecnologías de purificación de aguas actualmente empleadas no son eficientes para su eliminación.

En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA) aparecen como una solución eficiente y complementaria a los procesos y tecnologías existentes. El presente plan de tesis tiene el objetivo de sintetizar y evaluar materiales microporosos, concretamente zeolitas sintéticas (Y, Beta y ZSM-5) y naturales, modificados con metales de transición (Fe, Zn, Sn, etc.) para ser usados en la eliminación photocatalítica de contaminantes orgánicos presentes en los cursos de agua, tales como drogas farmacológicas (levamisol), pesticidas (glifosato) y colorantes industriales (naranja de metilo, alizarina, etc.).

Palabras claves: Fotocatálisis, Contaminantes Emergentes, Zeolitas, Procesos de Oxidación Avanzada.

### Abstract

The production of chemical pollutants from industrial, agricultural and domestic activities, as well as their emissions, is one of the most relevant and important environmental problems. Waterways are one of the most affected natural resources due to demographic growth and the consequent increase in anthropogenic activity. Subsequently, the environment and the quality of life of the surrounding inhabitants are severely affected.

In this context, advanced oxidation processes (APOs) appear as an efficient and complementary solution to the existing processes and technologies. This work aims to synthesize and evaluate microporous materials, namely synthetic Y, Beta and ZSM-5 and natural zeolites, and to modify them with transition metals (Fe, Zn, Sn, etc.) in order to be used in the photocatalytic degradation of organic pollutants present in water courses, such as pharmaceutical drugs (levamisole), pesticides (glyphosate) and industrial dyes (methyl orange, alizarin, etc.).

Keywords: Photocatalysis, Emerging Pollutants, Zeolites, Advanced Oxidation Processes.

## Introducción

De los múltiples contaminantes que pueden encontrarse en los cursos acuosos, los colorantes son de origen antropogénico y su presencia está asociada a los efluentes de las industrias textiles, de papel, cuero, plásticos, entre otras. Este tipo de impurezas reducen la penetración de la luz en los ecosistemas acuáticos y puede llegar a afectar la calidad del agua de consumo humano [1]. En particular, aquellos colorantes de tipo azoico (que constituyen el 70% de los colorantes aplicados en la actualidad) presentan una gran dificultad para su remoción por los métodos convencionales, tales como floculación, sedimentación o adsorción, debido a su compleja estructura y elevada estabilidad [2]. Ya que los colorantes industriales representan un grupo de contaminantes de suma importancia para los cursos de agua y que el seguimiento su degradación puede ser cuantificado fácilmente por espectroscopia UV-Vis, se comenzaron los estudios de evaluación de los catalizadores eligiendo al naranja de metilo (NM) como contaminante modelo. Es un colorante azoico (ácido 4-((4-Dimetilamino)fenil)azo)benzenosulfónico) empleado habitualmente en preparaciones farmacéuticas, teñido de telas y plásticos, etc.

Dentro de los potenciales catalizadores para este tipo de reacciones que involucran el empleo de luz, los nanocristales de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hæmatita) presentan la ventaja de poder sintetizarse con una selectividad de forma que potencia su actividad. La hæmatita es un semiconductor de bajo costo y con un band gap de 2,2 eV, ideal para la eliminación fotocatalítica de contaminantes por su sensibilidad a la luz visible y amigabilidad con el ambiente [3]. Además, el hierro puede reaccionar con  $\text{H}_2\text{O}_2$  para dar lugar a radicales hidroxilo que poseen un elevado potencial de oxidación. En fase homogénea, la reacción con  $\text{Fe}^{2+}$  es muy violenta y puede ser potenciada utilizando luz. Sin embargo, la reacción se lleva a cabo en un estrecho rango de pH (2,5 - 4), requiere la reposición del precursor de hierro ya que éste forma hidróxidos insolubles que a su vez constituyen un residuo sólido añadido al proceso. Fases de óxidos de hierro como  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  son capaces de llevar a cabo la reacción Fenton y Foto-Fenton en fase heterogénea salvando los inconvenientes de la catálisis homogénea.

Se modificaron con hierro tres matrices zeoltíticas, H-ZSM-5, H-ZSM-5 con porosidad jerarquizada y zeolitas naturales provenientes de una cantera sanjuanina. Las modificaciones se realizaron mediante impregnación en húmedo, intercambio iónico y por síntesis hidrotermal empleando diferentes precursores del metal. Además, se sintetizaron dodecaedros truncados de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  por vía hidrotermal. Todos estos materiales fueron evaluados en la fotodegradación de naranja de metilo y caracterizados mediante DRX, DRS- UV-Vis, FT-IR, TPR, SEM-EDS, TEM.

Las zeolitas naturales son atractivas cuando se tiene en cuenta que son muy abundantes en la naturaleza. Si estos materiales pueden ser adaptados a los procesos en los cuales se utilizan zeolitas o soportes inorgánicos de síntesis similares, no solo representarían una importante reducción en los costos y energía de producción, sino también un aporte significativo desde el punto de vista de la química verde. La producción industrial de zeolitas utiliza moléculas orgánicas altamente contaminantes además de altas presiones y temperaturas. No obstante, los materiales naturales son mucho menos uniformes en composición, más lábiles y acotados en cuanto a estructuras cristalinas. Paralelamente al uso de las zeolitas sintéticas, se trabaja con muestras de clinoptilolita obtenidas de una cantera sanjuanina.

Los materiales sintetizados se evaluaron en un sistema de reacción que consistió en un fotorreactor anular de vidrio Pyrex, agitado magnéticamente, con una lámpara de mercurio 125 W de alta presión y un aireador. Se partió de una solución  $8 \cdot 10^{-6}$  M de naranja de metilo (NM). Se consideró como tiempo inicial de reacción al momento en el que se incorporó el catalizador (200 mg), junto con el aireador, la lámpara y la cantidad correspondiente de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El volumen de solución empleado fue de 400 ml. En forma periódica se tomaron muestras de la solución reaccionante las cuales fueron filtradas, para separar el catalizador, y analizadas en un Espectrofotómetro UV-Vis realizando un barrido entre 200 y 600 nm. Además, se realizó un seguimiento de los cambios de pH y temperatura.

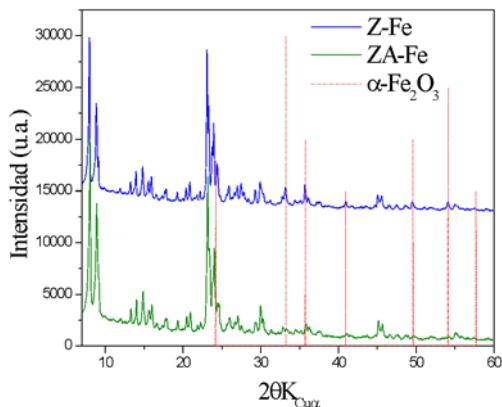
## Resultados

### Caracterización de los materiales

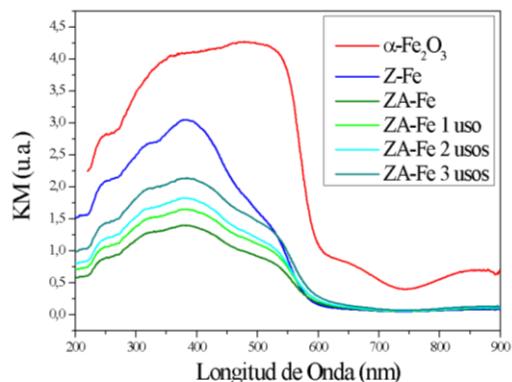
Los patrones de difracción de rayos X (Figura 1) muestran que la estructura MFI de las zeolitas utilizadas como soporte no sufrió alteraciones luego del tratamiento hidrotermal para la incorporación del hierro. En Z-Fe se observan incrementos en los ángulos correspondientes a las reflexiones características de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mientras que los mismos no son distinguibles en ZA-Fe, lo que sugeriría que las partículas son pequeñas con una alta dispersión en la superficie del soporte. Los espectros de DRS UV-Vis medidos (Figura 2), fueron convertidos a la función de Kubelka-Munk con respecto a la longitud de onda. El espectro se dividió en tres

secciones que corresponden a tres especies de hierro diferentes [6]. Hasta los 280 nm las bandas corresponden a iones de Fe <sup>3+</sup> aislados. Entre 280 y 450 nm se observan bandas asociadas a pequeñas especies oligonucleares de óxido de hierro Fe<sup>3+</sup><sub>x</sub>O<sub>y</sub>, mientras que a longitudes mayores de 450 nm aparecen las bandas características de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7]. ZA-Fe posee un menor aporte por parte de la fracción correspondiente a α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que Z-Fe. Esto puede ser explicado en base a las imágenes SEM, en donde se pueden distinguir claramente cristales de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre los cristales de Z, no así en ZA, al igual que en los patrones de DRX de ambos materiales.

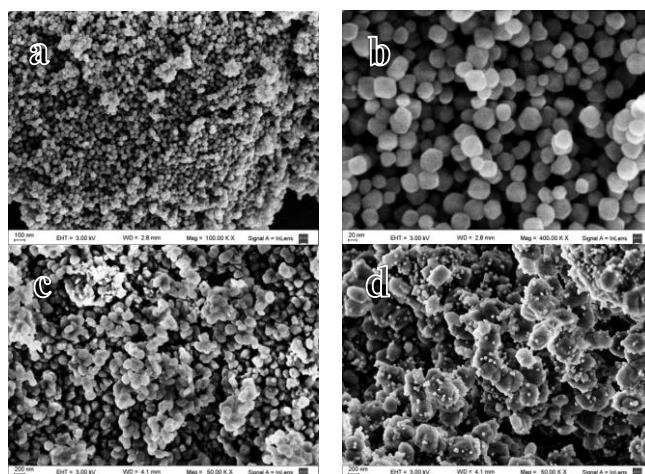
Las imágenes SEM (Figura 3 d) confirman la existencia de partículas de un tamaño promedio de  $66,25 \pm 8,6$  nm sobre los cristales de Z. El análisis de EDS señala la presencia de hierro en esta muestra, por lo que junto con los resultados de DRX concluimos que se trata de nanopartículas de hematita. Por su parte, ZA (Figura 3 c) se ve prácticamente inalterada por el tratamiento hidrotermal en las micrografías. No se observa la aparición de clusters de óxidos o cristales, más allá de los característicos de la estructura MFI. Sin embargo, el análisis de EDS indica que dicho material contiene hierro.



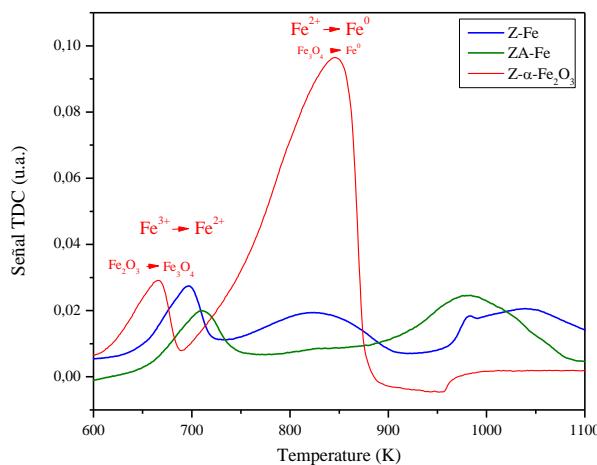
**Figura 1.** Patrones de difracción de los catalizadores evaluados.



**Figura 2.** Espectros DRS UV-Vis de los catalizadores frescos y después de la reacción.



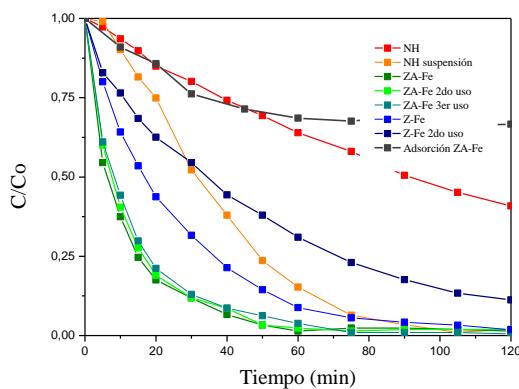
**Figura 3.** Micrografías de barrido electrónico. a) y b) Nanopartículas de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) ZA-Fe y d) Z-Fe.



**Figura 4.** Perfiles de reducción a temperatura programada de Z-Fe, ZA-Fe y la mezcla mecánica Z- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras se presentan en la Figura 4. En los mismos se observa también la diferencia entre las especies de hierro incorporadas en Z y ZA. Se analizaron tres muestras, ZA-Fe, Z-Fe y una mezcla mecánica de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Z (Z- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El perfil de Z- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se empleó como referencia para la interpretación de los de ZA-Fe y Z-Fe. El perfil de la mezcla mecánica muestra dos picos bien diferenciables, por lo tanto asumimos que la reducción se llevó a cabo en dos pasos hasta hierro metálico. El primero corresponde a la reducción de hematita a magnetita  $3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Mientras que el segundo pico representa la reducción completa a hierro metálico a partir de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$ . De acuerdo con estas ecuaciones, el primer pico debería representar el 11% del consumo total de hidrógeno y el segundo el 89% [10]. Los cálculos de área obtenidos de la integración de la curva de Z-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> arrojan valores de 9% y 91% para los respectivos picos. Los perfiles obtenidos para ZA-Fe y particularmente Z-Fe presentan diferencias con respecto a Z- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La asignación específica de cada pico observado en la señal del TCD a una especie de hierro es una tarea compleja, sin embargo, algunas observaciones generales se pueden realizar en base a los gráficos obtenidos. Tanto en ZA-Fe como Z-Fe, las señales de consumo de H<sub>2</sub> se desplazaron a temperaturas mayores. Esto es esperable para un óxido soportado, ya que las interacciones con el soporte dificultan la reducción. Además, podemos ver que la muestra ZA-Fe es más simple en cuanto a las especies que la componen ya que tiene básicamente sólo dos picos, al igual que Z- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cambio el perfil de Z-Fe es más complejo y podemos suponer que es un reflejo de una composición más compleja en cuanto a las especies de hierro incorporadas en el material. Los nuevos picos a alrededor de 980 K podrían asignarse a la reducción de FeO[8], un intermediario esperado en la reducción de Z- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Incluso podría tratarse de iones Fe<sup>3+</sup> incorporados isomórficamente en la red zeolítica luego del tratamiento hidrotermal [9,12].

### Actividad catalítica



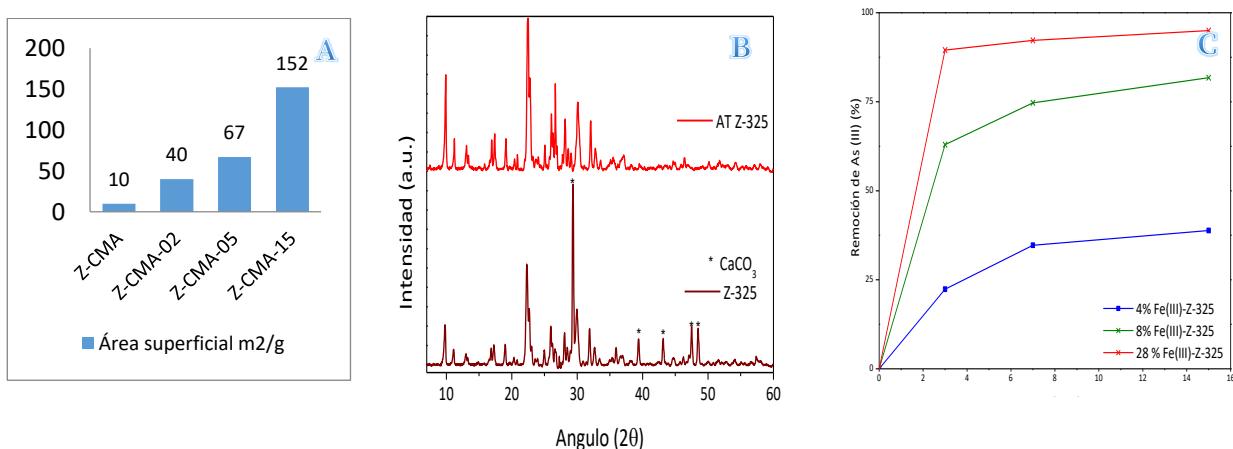
**Figura 5.** Actividad catalítica para la fotodegradación Fenton de NM.

La Figura 5 muestra los resultados obtenidos del análisis de todas las reacciones realizadas en un lapso de 120 min. En cada caso se registraron los cambios de temperatura y pH sin intervención, siendo de alrededor de 24 a 31°C y de 5,67 (pH de la solución de NM) a 4,20 respectivamente. Todos los materiales evaluados

presentaron actividad frente a la degradación de NM. La prueba de adsorción se llevó a cabo con ZA-Fe y como resultado se observó una disminución en la concentración de la solución de NM del 34%. En el caso de las nanopartículas (NH), se realizaron pruebas con el material seco luego del proceso de síntesis. Las mismas presentaron los resultados menos satisfactorios. Presumiendo que la falta de actividad podría deberse a la aglomeración irreversible de las nanopartículas [11]. A fin de superar este inconveniente, se repitieron las evaluaciones, pero utilizando una cantidad equivalente del material sin secar. Para ello se incorporaron al sistema de reacción las nanopartículas en suspensión obtenidas luego del lavado post-síntesis. La actividad se incrementó notablemente, por lo que se puede inferir que la aglomeración de las nanopartículas es un factor que limita la actividad de estos materiales. Con el objeto de incrementar la actividad de las nanopartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NH) y facilitar su recuperación, se evaluaron los materiales soportados sobre zeolitas ZSM-5 microporosas (Z-Fe) y jerarquizadas (ZA-Fe). Con Z-Fe se obtuvo una completa eliminación de NM al cabo de 120 min de reacción. Sin embargo, al filtrar la mezcla de reacción, la misma presentaba coloración debida a la pérdida de nanopartículas en el medio de reacción. El material recuperado se lavó con agua ultrapura y se secó en estufa a 120°C durante 48 h. Luego se reutilizó en una segunda reacción, en la cual la velocidad de degradación disminuyó considerablemente como consecuencia del lixiviado de las NH. No obstante, el 90% de decoloración se obtuvo a los 120 min de reacción. ZA-Fe mostró la mayor actividad frente a la decoloración foto-Fenton del NM. En 60 min la solución fue completamente decolorada. El material fue recuperado y reutilizado al igual que Z-Fe. La actividad disminuyó levemente después de 3 usos (la decoloración completa se alcanzó a los 70 min). Las muestras del catalizador recuperado fueron analizadas por DRS UV-Vis luego de cada uso (Figura 2). Como se observa en los espectros, se registró un aumento constante en la absorción del material usado, con respecto al original. Sabiendo que los iones Fe<sup>2+</sup> no son activos en DRS UV-Vis, es posible asignar este aumento en la intensidad a la oxidación de estos cationes durante la reacción y consecuentemente un incremento de las especies de Fe<sup>3+</sup>[6].

### Zeolitas naturales

Las muestras de clinoptilolita fueron caracterizadas mediante DRX para evaluar la naturaleza de las fases que componían el material. En base a los resultados obtenidos, se procedió a realizar procesos de modificación para eliminar fases indeseadas y liberar la estructura microporosa. En la figura 6 se resumen algunos de los resultados tanto de la modificación como de uso de los catalizadores obtenidos. En la Figura 6 A, se puede observar el incremento del área de una misma muestra de clinoptilolita a medida que se expone a concentraciones más elevadas de ácido (Z-CMA es la muestra sin tratamiento y Z-CMA-02, Z-CMA-05 y Z-CMA-15 corresponden a muestras sometidas a un lavado con ácido nítrico en orden creciente de acidéz) de 10 m<sup>2</sup>/g en el material natural a 152 m<sup>2</sup>/g luego del tratamiento ácido. En la figura 6, B, podemos observar los patrones de difracción de una muestra natural y luego del tratamiento. La muestra natural contiene carbonato de calcio, el cuál es completamente eliminado luego del tratamiento ácido. Los catalizadores obtenidos a partir de estos materiales están siendo evaluados no sólo en la fotodegradación de contaminantes, sino también en otras aplicaciones. Junto a Heredia et al. [13] se evaluó la capacidad de remoción de As(III) de una serie de catalizadores obtenidos de la modificación de clinoptilolita con Fe (III), figura 6, C.



**Figura 6.** A) Incremento de área superficial con tratamiento ácido. B) DRX de zeolita natural antes y después de tratamiento ácido. C) Remoción de As(III) en solución acuosa.

## Conclusiones

Se sintetizaron materiales con hierro en diferentes formas como especie activa en la degradación foto-Fenton de un colorante azoico, naranja de metilo. Por un lado se logró obtener nanopartículas de hematita con una especificidad de forma muy elevada, tanto por la dispersión de tamaño de partícula, como por la morfología de los cristales. Luego se modificó la síntesis hidrotermal de las nanopartículas con la adición de dos matrices zeolíticas con la intención de soportarlas. Todos los materiales dieron resultados prometedores para ser utilizados como catalizadores foto-Fenton en la degradación de contaminantes orgánicos.

Es indudable la importancia que tiene el método de incorporación y la naturaleza de las interacciones soporte/especie activa sobre la actividad final del catalizador. Más estudios de caracterización se realizarán para tratar de determinar con más certeza cuáles son las especies más activas y dónde están alojadas dentro de las zeolitas. Una vez determinado esto, se procederá a hacer ensayos con las matrices naturales modificadas y contaminantes de otra naturaleza como los mencionados anteriormente.

## Referencias

- [1] Mandal, S., Tichit, D., Lerner, D. A., & Marcotte, N. (2009). Azoic dye hosted in layered double hydroxide: Physicochemical characterization of the intercalated materials. *Langmuir*, 25(18), 10980-10986. doi:10.1021/la901201s
- [2] Azam, A., & Hamid, A. (2006). Effects of gap size and UV dosage on decolorization of CI Acid Orange 7 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), 167-171. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.10.005
- [3] Zhao, Y., Pan, F., Li, H., Niu, T., Xu, G., & Chen, W. (2013). Facile synthesis of uniform α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals and their facet-dependent catalytic performance in the photo-Fenton reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(24), 7242-7246. doi:10.1039/C3TA10966F
- [4] Chu, P. (1973). U.S. Patent No. 3,709,979. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [5] Espinosa, J. C., Catalá, C., Navalón, S., Ferrer, B., Álvaro, M., & García, H. (2018). Iron oxide nanoparticles supported on diamond nanoparticles as efficient and stable catalyst for the visible light assisted Fenton reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 242-251.
- [6] Kumar, M. S., Schwidder, M., Grünert, W., & Brückner, A. (2004). On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO<sub>x</sub> catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach. *Journal of catalysis*, 227(2), 384-397. doi: 10.1016/j.jcat.2004.08.003
- [7] Pérez-Ramírez, J., Kumar, M. S., & Brückner, A. (2004). Reduction of N<sub>2</sub>O with CO over FeMFI zeolites: influence of the preparation method on the iron species and catalytic behavior. *Journal of Catalysis*, 223(1), 13-27. doi: 10.1016/j.jcat.2004.01.007
- [8] Messi, C., Carniti, P., & Gervasini, A. (2008). Kinetics of reduction of supported nanoparticles of iron oxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(1), 93-100. doi: 10.1007/s10973-007-8427-7
- [9] Pérez-Ramírez, J., Mul, G., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Overweg, A. R., Doménech, A., ... & Arends, I. W. C. E. (2002). Physicochemical characterization of isomorphously substituted FeZSM-5 during activation. *Journal of Catalysis*, 207(1), 113-126. doi: 10.1006/jcat.2002.3511
- [10] Lin, H. Y., Chen, Y. W., & Li, C. (2003). The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. *Thermochimica Acta*, 400(1-2), 61-67. doi: 10.1016/S0040-6031(02)00478-1
- [11] Virkutyte, J., Baruwati, B., & Varma, R. S. (2010). Visible light induced photobleaching of methylene blue over melamine-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalyst. *Nanoscale*, 2(7), 1109-1111. doi: 10.1039/C0NR00089B
- [12] Bordiga, S., Buzzoni, R., Geobaldo, F., Lamberti, C., Giamello, E., Zecchina, A., ... & Vlaic, G. (1996). Structure and reactivity of framework and extraframework iron in Fe-silicalite as investigated by spectroscopic and physicochemical methods. *Journal of Catalysis*, 158(2), 486-501. doi: 10.1006/jcat.1996.0048
- [13] Heredia, A., Avila, J. G., Vinuesa, A., Saux, C., Mendoza, S. M., Garay, F., & Crivello, M. (2019). Compared arsenic removal from aqueous solutions by synthetic mixed oxides and modified natural zeolites. *Adsorption*, 1-12. doi: 10.1007/s10450-019-00109-2

# Desarrollo de morteros sostenibles para su aplicación en impresión 3D

## Development of sustainable mortars for application in 3D printing

Presentación: 15/10/2019

Doctorando:

**Adrián Isidro Yoris**

Universidad Tecnológica Nacional – Universidad de Cantabria

[ayoris@frsf.utn.edu.ar](mailto:ayoris@frsf.utn.edu.ar) - [yorisai@unican.es](mailto:yorisai@unican.es)

Director/es:

**María Josefina Positieri – Elena Blanco Fernandez – Bárbara Belén Raggiotti**

### Resumen

En el presente trabajo, correspondiente a la tesis doctoral en curso, se darán a conocer algunos resultados de ensayos mecánicos y físicos de distintos tipos de morteros de geopolímeros y de cemento, cuya finalidad es ser utilizados como material aditivo en una impresora 3D, tipo *contour crafting*. Los morteros de geopolímeros empleados se componen de *fly ash*, como precursor, disolución alcalina, como activador, árido calizo, vidrio triturado y conchas marinas, como árido y aditivos. Los morteros de cemento, como su nombre lo indica, se componen de cemento, adiciones, aditivos y distintos áridos (arena caliza, vidrio triturado y conchas marinas). Los ensayos mecánicos corresponden a flexión y compresión en probetas prismáticas de 4 x 4 x 16 cm. Los morteros de geopolímero fueron curados en diferentes condiciones (a temperatura ambiente, en agua -de mar y de grifo- y en estufa a 40 °C) y se expusieron a diferentes ambientes (ambiente de laboratorio e inmersos en agua); en tanto que los morteros de cemento se curaron a temperatura ambiente y en agua (de mar y de grifo). Se imprimieron elementos de diferentes tamaños, formas y complejidades para comprobar su efectividad como material aditivo, obteniéndose comportamientos satisfactorios. Los resultados mecánicos muestran que los morteros siguen adquiriendo resistencia hasta los 90 días, para cementos y 60 días para geopolímeros; estos últimos presentan menor resistencia comparados con los cementos, los cuales registraron valores entorno a los 70 MPa para los que contienen árido calizo y vidrio triturado, curados en agua.

Palabras claves: Mortero de cemento, Mortero de geopolímero, Impresión 3D, Sostenibilidad.

### Abstract

In the present work, corresponding to the current doctoral thesis, some results of mechanical and physical tests of different types of geopolymer and cement mortars will be announced, whose purpose is to be used as additive material in a 3D printer, contour crafting type. The geopolymer mortars used are composed of fly ash, as a precursor, alkaline solution, as an activator, limestone aggregate, crushed glass and seashells, such as aggregate and additives. Cement mortars, as the name implies, consist of cement, additions, additives and various aggregates (limestone sand, crushed glass and seashells). The mechanical tests correspond to flexion and compression in prismatic specimens of 4 x 4 x 16 cm. The geopolymer mortars were cured under different conditions (at room temperature, in water -sea and tap- and in a stove at 40 °C) and were exposed to different environments (laboratory environment and immersed in water); while cement mortars were cured at room temperature and in water (sea and tap). Elements of different sizes, shapes and complexities were printed to prove their effectiveness as an additive material, obtaining satisfactory behaviors. Mechanical results show that

mortars continue to gain resistance up to 90 days, for cement and 60 days for geopolymers; the latter have lower resistance compared to cements, which recorded values around 70 MPa for those containing limestone aggregate and crushed glass, cured in water.

Keywords: Cement mortar, Geopolymer mortar, 3D print, Sustainabilty.

## Introducción

La presente tesis doctoral se enmarca en un proyecto europeo denominado “Artificial Reef 3D Printing for Atlantic Area (3DPARE)”, el cual, tiene como objetivo, promover la recuperación ambiental en obras marítimas o zonas costeras degradadas, por medio de la fabricación de arrecifes artificiales, mediante impresión 3D con morteros sostenibles.

Para la elección de los morteros sostenibles, se optó por morteros de geopolímeros y morteros de cemento con bajo contenido en Clinker. Los morteros de geopolímero se justifican considerando que hacen uso de desechos o subproductos industriales, que contienen aluminosilicatos para ser usados como precursor, los cuales, al ser combinados con una solución alcalina, disuelven los óxidos de aluminio y de sílice, y geopolimerizan [1].

Por su parte, para los morteros de cemento, se escogió un cemento tipo III/B 32,5 N-SR, el cual es un cemento de alto horno, de resistencia media 32,5 MPa a 28 días, con resistencia inicial normal [N] y resistente a sulfatos [SR] [2]. El mismo, tiene un contenido de escoria siderúrgica entre un 66 % y 80 %, según noma, aunque lo habitual es que ronde el 66 %, lo que se traduce en un contenido de Clinker muy bajo, entorno al 31 %.

Los áridos utilizados en ambos tipos de morteros, fueron: arena caliza [0-3 mm], vidrio triturado [0-0,3 mm] y cochas marinas trituradas [0-1 mm]. El árido calizo proviene de la trituración de la roca caliza, y en España es un material abundante y de muy bajo costo. Por su parte, el vidrio triturado proviene de una empresa dedicada al reciclaje, en la cual, la fracción 0-0,3 mm representa un descarte, ya que al utilizar esta fracción para volver a obtener vidrio, presenta dificultades en el proceso de fundición [3]. Por último, las cochas marinas se obtienen como un residuo de la producción de pesca y cultivo de moluscos, fundamentalmente en la zona de Galicia, y para proceder a su uso, es necesario quitarle sus partes orgánicas mediante lavado con agua y luego proceder a su trituración y cribado [4], [5].

En esta investigación, el *fly ash* es utilizado como precursor en los geopolímeros y como adición en los morteros. A nivel mundial, el *fly ash* se reconoce como una de las fuentes más importantes de materia prima, representado por un total de 600 millones de toneladas por año. Este material se produce en las centrales eléctricas producto de la quema del carbón, y debido a su composición de aluminosilicatos, tamaño fino, gran cantidad de contenido vítreo y fundamentalmente, su disponibilidad en todo el mundo, hace que sea uno de los materiales más empleados en la elaboración de geopolímeros [1].

Como activador, en los morteros de geopolímeros, se utilizó una disolución alcalina. La determinación del uso de este activador, se llevó adelante mediante ensayos de prueba y error, mediante la elaboración de probetas prismáticas de 4 x 4 x 16 cm que se sometieron a flexión y compresión a las edades de 1, 7 y 28 días. Además, en forma simultánea, se buscaron propiedades reológicas adecuadas para que los morteros obtenidos puedan ser extruidos correctamente en la impresora 3D [6], [7]. Una vez definido el activador, se elaboraron probetas prismáticas (que luego fueron sometidas a ensayos de compresión) con concentraciones de NaOH desde 8 M a 16 M, definiéndose por resistencia e imprimibilidad del mortero, la concentración más adecuada [8].

Para conocer las propiedades de los morteros que se planteaba utilizar, se escogieron 6 dosificaciones, 3 correspondientes a morteros de geopolímeros y 3 a morteros de cemento, y se planteó una batería de ensayos en la cual se considerarán diferentes edades de ensayo y distintas condiciones de curado y de exposición. Se analizaron en forma alternativa, otras dosificaciones que no se expondrán aquí, haciendo uso de otros tipos de

vidrios reciclados y de árido de residuos de la construcción y demolición (RCD), pero que por su baja resistencia no fueron tenidos en cuenta. En forma preliminar, además, se elaboraron más de 150 dosificaciones hasta llegar a las que se escogieron finalmente.

Los morteros de cemento a analizar difieren fundamentalmente en el tipo de árido utilizado: árido calizo, mezcla de árido calizo y conchas marinas, mezcla de árido calizo y vidrio triturado. Los morteros de geopolímeros, por su parte, se componen de los mismos áridos, pero difieren en las proporciones en el caso de la mezcla de árido calizo y vidrio triturado. Adicionalmente a las 6 dosificaciones a estudiar, se planteó una dosificación patrón, elaborada según norma, con el fin de caracterizar el cemento mecánicamente [9].

Todas las probetas se desmoldaron a las 24 h de haber sido moldeadas, a excepción de los morteros de cemento con conchas marinas, que requirieron un tiempo de 48 h debido a que el mismo, no había endurecido aún. Para llevar adelante los ensayos mecánicos se siguieron las recomendaciones de la norma UNE-EN 196-1 [9].

Teniendo en cuenta las variantes en los morteros, se plantearon las siguientes nomenclaturas para las dosificaciones:

CL: Cement Limestone (árido calizo)

CS: Cement Shells (con conchas marinas)

CG: Cement Glass (con vidrio triturado)

CP: probeta patrón de cemento

GL: Geopolymer limestone (árido calizo)

GS: Geopolymer Shells (con conchas marinas)

GG: Geopolymer Glass (con vidrio triturado)

Las edades de ensayo se fijaron en 1, 3, 7, 28, 63, 91, 182 y 364 días de edad para todos los morteros y las condiciones de curado fueron: al aire e inmersas en agua (de grifo y de mar), para los morteros de cemento y al aire, al agua (de grifo y de mar) y a temperatura (40 °C en estufa por 48 h), para los morteros de geopolímeros. Por último, las condiciones de exposición para ambos morteros fueron: al aire y al agua (de grifo y de mar). El agua de mar fue extraída del mar Cantábrico, frente a las costas de la ciudad de Santander. Considerando las variables mencionadas anteriormente, se definieron las siguientes nomenclaturas:

CA: Cured Air (colocadas en ambiente de laboratorio desde el primer día edad)

CW: Cured Water (inmersas en agua de grifo desde el primer día de edad)

CSW: Cured Sea Water (inmersas en agua de mar desde el primer día de edad)

T40: Temperature 40 °C (curado en estufa a 40 °C por 48 h, luego de haber sido desmoldadas)

IW7: Immersion Water 7 días (se sumergen en agua de grifo luego de haber estado hasta los 7 días de edad en ambiente de laboratorio)

piW: previous Immersion Water (se sumergen en agua de grifo por 24 h, el día previo al ensayo, luego de haber estado en ambiente de laboratorio)

Debido a que no todas las dosificaciones de morteros se someten a todas las variantes de curado y exposición, se generan las siguientes combinaciones:

CL-CA	CL-CW	CL-CSW	CS-CA	CS-CW	CG-CA	CG-CW	CP-CW
GL-CA	GL-CW	GL-CSW	GL-T40	GL-IW7	GL-piW		
GS-CA	GS-T40	GS-IW7	GSpIW	GG-CA	GG-T40	GG-IW7	GSpIW

Las distintas dosificaciones se componen de los siguientes materiales:

CL: cemento, árido calizo, adiciones, aditivo y agua. [a/c=0.53].

CS: cemento, árido calizo, conchas marinas, adiciones, aditivo y agua. [a/c=0.63].

CG: cemento, árido calizo, vidrio triturado, adiciones, aditivo y agua. [a/c=0.57].

CP: cemento (450g), árido calizo (1350 g) y agua (225g).

GL: fly ash, disolución alcalina, agua, árido calizo y aditivos.

GS: fly ash, disolución alcalina, agua, árido calizo, conchas marinas y aditivos.

GG: fly ash, disolución alcalina, agua, árido calizo vidrio triturado y aditivos.

## Resultados

Las Figuras 1 a 5 presentan los resultados de los ensayos a flexión y compresión de los morteros evaluados, sometidos a diferentes curados y exposiciones. No se muestran los resultados de todas las edades, ya que la elaboración de las probetas se realizó en forma diferida en el tiempo y aún se encuentran en proceso de evaluación. En forma general, se observa que los morteros de cemento CA presentan menor resistencia mecánica que los morteros curados en agua; pero no ocurre lo mismo con las probetas GL-CA y GL-T40, este comportamiento se da en forma inversa, las probetas CA y T40 presentan mejores resistencias mecánicas que las probetas curadas en agua, sin embargo, en los morteros GG y GS no existe una marcada diferencia entre las resistencias mecánicas según las condiciones de curado y exposición.

En la Figura 1 se observa que, a los 91 días de edad, las probetas CW adquieren 70 MPa de resistencia a compresión, en tanto que, para CA, la resistencia es 30 % menos; haciéndose notable esta diferencia a partir de los 7 días de edad, en compresión y a partir del primer día, en flexión. Luego de los 28 días, las probetas CW superan en compresión a las probetas patrón. Además, la resistencia de las probetas CSW, supera levemente a las CW.

En la Figura 2, se observa que, a partir de los 7 días de edad, las probetas CS-CW aumentan su resistencia mecánica en forma considerable, llegando a superar los 50 MPa a los 91 días, en tanto que, para la misma edad, las probetas CA tienen un 40 % menos de resistencia. Lo propio sucede con los morteros CG, donde las probetas CW llegan a valores próximos a los de las probetas CL-CW.

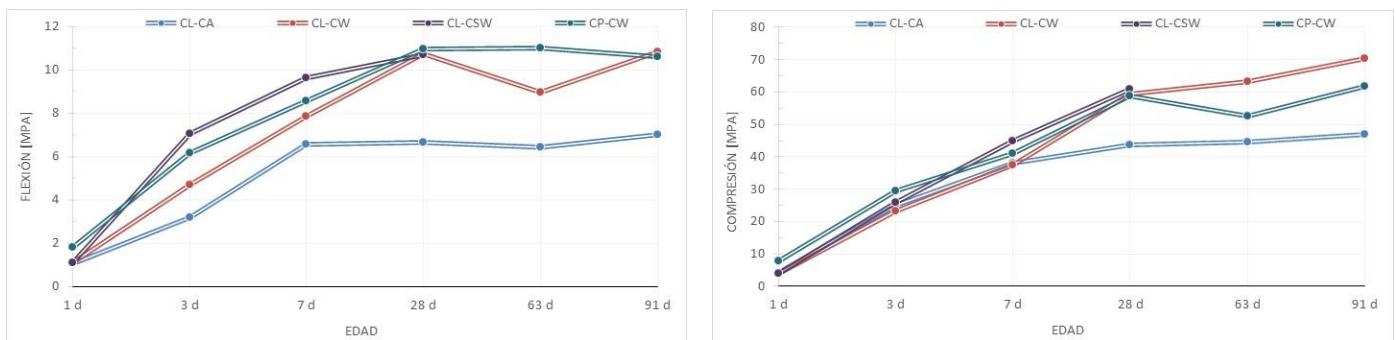


Figura 1. Ensayos de flexión y compresión de los morteros CL y CP

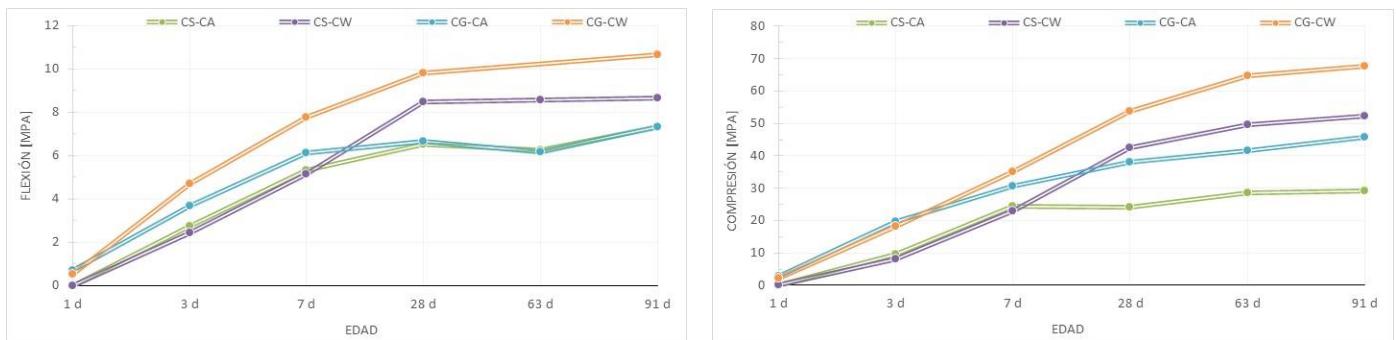


Figura 2. Ensayos de flexión y compresión de los morteros CS y CG

En las Figuras 3 a 5, se presentan los resultados de los ensayos de los morteros de geopolímeros, pudiéndose observar en todos ellos, que las probetas T40 elevan su resistencia en las primeras edades, pero a partir de los 28 días, tienden a asemejarse a las CA. En el caso particular de los morteros GL, las probetas CA alcanzan resistencias a compresión cercana a los 40 MPa, en tanto que las T40 se mantienen en los 32 MPa.

Para los morteros GL, las probetas piW presentan una disminución considerable en las resistencias mecánicas [Figura 3]; para la edad de 63 días en compresión, esta disminución representa 35 % aproximadamente, lo que

demuestra una importante afectación por exposición a condiciones de mojado, aunque sea por períodos cortos. Sin embargo, este comportamiento no se repite en los morteros GG y GS [Figuras 4 y 5], donde las probetas plW, tienen resistencias a compresión ligeramente superior a CA.

Como sucede en los morteros de cemento, en los morteros GL [Figura 3], las probetas CSW presentan resistencias mecánicas ligeramente superior a CW, pero ambas, son muy inferiores a CA. Para la edad de 28 días, las probetas CA adquieren resistencia a compresión superior a los 30 MPa, en tanto que las CSW y CW se encuentran próximas a los 10 MPa.

Para todos los casos [Figuras 3, 4 y 5], en las probetas IW7 se pueden observar en forma preliminar, valores de resistencia mecánica ligeramente inferiores a las plW, notándose diferencias más acentuadas para los morteros GL, donde a los 28 días de edad, disminuye un 25 %.

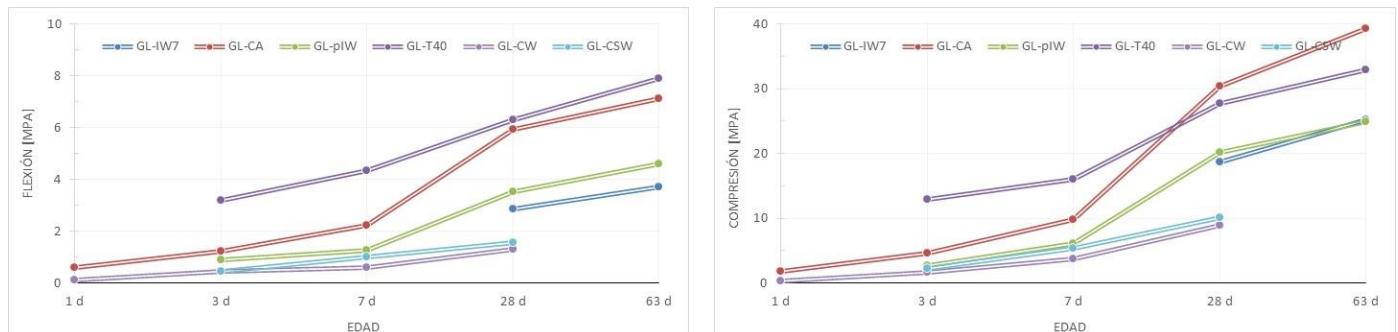


Figura 3. Ensayos de flexión y compresión de los morteros GL

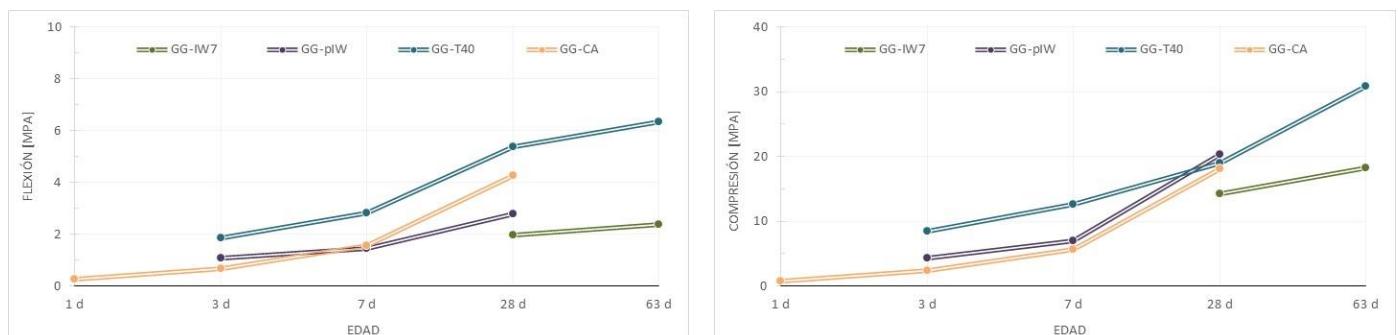


Figura 4. Ensayos de flexión y compresión de los morteros GG

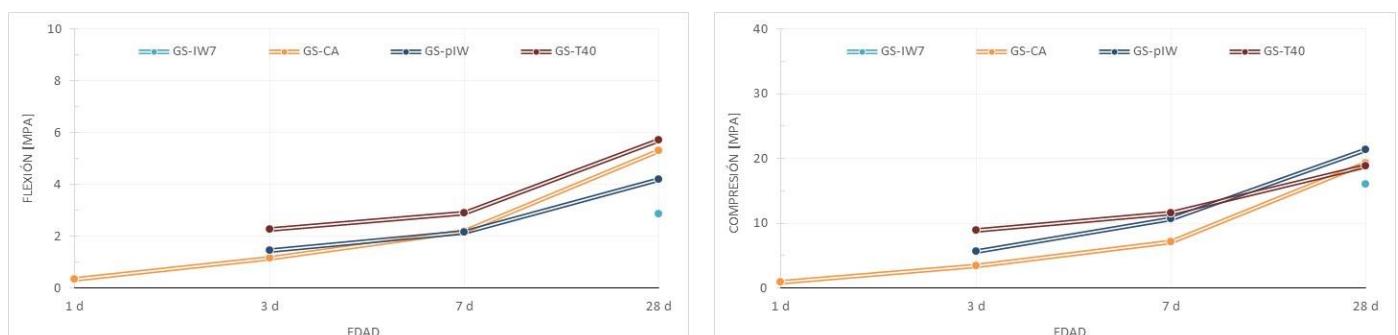


Figura 5. Ensayos de flexión y compresión de los morteros GS

En la Figura 6, se presentan imágenes de dos elementos, resultado de pruebas preliminares de una parte de los modelos de arrecifes artificiales para el proyecto 3DPARE. En ellas, se puede observar que la definición y continuidad de las capas de morteros es muy buena, lo que habla por sí solo de que se logró dar con un mortero de consistencia adecuada para imprimir este tipo de piezas.



Figura 6. Parte de los modelos de arrecifes artificiales impresos con el mortero CL

El siguiente paso en el proyecto, próximo a comenzar, es la elaboración de 32 piezas correspondientes a los arrecifes artificiales, para los cuales se emplearán dos tipos de morteros (a definir). Se elaborarán dos formas (cilíndrica y cúbica) con dos tipos de terminación superficial (pequeñas y grandes rugosidades). Esto representará la factibilidad del uso de los morteros desarrollados y de las técnicas a emplear, para la elaboración de piezas de formas irregulares y complejas.

Respecto a la investigación, quedan por realizar varios ensayos y pruebas aún, entre los más importantes están los siguientes:

- Continuar con la caracterización física y química de los materiales empleados en los morteros.
- Continuar con la caracterización mecánica de los morteros.
- Conocer la durabilidad de los morteros mediante penetración de agua y permeabilidad al oxígeno.
- Elaborar probetas impresas para caracterizarlas física y mecánicamente (flexión, compresión, tracción).
- Relacionar la reología de los morteros en estado fresco con la imprimibilidad de los mismos.
- Conocer el impacto ambiental de la producción de los morteros, mediante un análisis de ciclo de vida.
- Y finalmente, reproducir estos morteros en Argentina haciendo uso de materiales locales y buscando optimizar las dosificaciones para aumentar la sustentabilidad y disminuir el impacto ambiental de su producción.

## Referencias

- [1] T. Xie and T. Ozbakkaloglu, “Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymers cured at ambient temperature,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 4, pp. 5945–5958, May 2015.
- [2] UNE-EN 197-1. *Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.* AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2011.
- [3] M. Vafaei and A. Allahverdi, “High strength geopolymer binder based on waste-glass powder,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 215–222, Jan. 2017.
- [4] R. Rodríguez-Álvaro, “Morteros para revestimiento con árido procedente de concha de mejillón,” Universidade da Coruña, 2014.
- [5] C. Varhen, S. Carrillo, and G. Ruiz, “Experimental investigation of Peruvian scallop used as fine aggregate in concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 136, pp. 533–540, Apr. 2017.
- [6] B. Panda, S. C. Paul, N. A. N. Mohamed, Y. W. D. Tay, and M. J. Tan, “Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymers mortar,” *Measurement*, vol. 113, pp. 108–116, Jan. 2018.
- [7] R. A. Buswell, W. R. Leal de Silva, S. Z. Jones, and J. Dirrenberger, “3D printing using concrete extrusion: A roadmap for research,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 112, pp. 37–49, Oct. 2018.

- [8] G. Görhan and G. Kürklü, "The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymers mortar cured at different temperatures," *Compos. Part B Eng.*, vol. 58, pp. 371–377, Mar. 2014.
- [9] UNE-EN 196-1. *Métodos de ensayo de cementos Parte 1: Determinación de resistencias*. AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación, 2018.

# Pirólisis catalítica de cáscara de maní para la obtención de productos químicos de interés

## Catalytic pyrolysis of peanut shells to obtain value added products.

Presentación: 25/10/2019

Doctorando:

**Fermanelli, Carla Soledad**

CITeQ-CONICET-UTN

[cfermanelli@frc.utn.edu.ar](mailto:cfermanelli@frc.utn.edu.ar)

Director/es:

**Liliana Pierella**

**Clara Saux**

### Resumen

Se estudió la pirólisis catalítica de cáscaras de maní (*Arachis hipogaea*) en un reactor de lecho fijo que integra los procesos de pirólisis y craqueo catalítico. Se analizó el efecto de los catalizadores sobre la composición del bio-oil, incorporando diferentes cantidades de Níquel a zeolitas ZSM-11, por el método de impregnación húmeda. Las experiencias se realizaron con cargas de metal en un rango desde 1% a 10% p/p. Estos materiales fueron exhaustivamente caracterizados por Difracción de Rayos X, Reducción a Temperatura Programada TPR y Análisis Termogravimétrico.

Al evaluar la composición del bio-oil generado, se encontró que aumenta la selectividad hacia algunos hidrocarburos aromáticos y aldehídos de interés. Los mejores resultados se obtuvieron cuando el contenido del metal fue del 3% p/p, disminuyendo para cargas menores y mayores..

Palabras claves: Pirólisis Catalítica, Cáscaras de Maní, Bio-oil, Ni-ZSM-11.

### Abstract

Catalytic pyrolysis of peanut shells (*Arachis hipogaea*) were studied in a fixed-bed reactor, which integrates both processes, pyrolysis and catalytic cracking. The effect of the catalytic material over bio-oil composition was studied, introducing Nickel by wet impregnation method in ZSM-11 zeolites. The experiments were done with different loading of metal, ranging from 1 to 10 wt%. These catalysts were thoroughly characterized by X-Ray Diffraction, Temperature Programmed Reduction and Thermogravimetric Analysis.

Evaluating bio-oil composition, it was found that some desired aromatic hydrocarbons and aldehydes selectivities were improved. Best results were obtained when 3 wt% of the metal was loaded, reducing for lower and higher contents.

Keywords: Catalytic Pyrolysis, Peanut Shell, Bio-oil, Ni-ZSM-11.

### Introducción

Uno de los desafíos que se nos presenta en la actualidad es el de alcanzar un desarrollo sustentable, es decir, hacer compatible el desarrollo económico con la calidad del medio ambiente. En este sentido se plantea la obtención de moléculas plataforma para la industria química fina a partir de fuentes renovables (biomasa) y, particularmente, residuos de un proceso productivo, como es el caso de las cáscaras de maní. En la provincia de Córdoba se cultivan anualmente casi 1 millón de toneladas de maní (95 % de la producción nacional) (MAGYP, 2019) y de este valor aproximadamente el 25% corresponde a su cáscara, que es separada en las plantas seleccionadoras y procesadoras de esta legumbre, transformándose en el desecho más abundante de la industrialización de la misma (Bolsa de Comercio de Córdoba, 2006). En la actualidad parte de este desecho se quema en calderas para la obtención de energía, pero un volumen importante no tiene un destino económicamente rentable y es quemado a cielo abierto, con el consecuente impacto ambiental. De manera que la disponibilidad de cáscaras de maní es, en la provincia de Córdoba, abundante, concentrada y sin valor de mercado (Gatani, Argüello and Sesín, 2010).

Nuestra propuesta consiste en la obtención de un bio-oil con una composición rica en moléculas de interés industrial a partir de un proceso de pirólisis–craqueo combinados en un reactor tubular mediante el empleo de zeolitas ZSM-11 modificadas con Níquel.

## Experimental

### *Preparación y caracterización de los catalizadores*

Las zeolitas microporosas ZSM-11 se prepararon por síntesis hidrotérmica empleando aluminato de sodio, sílice, hidróxido de tetrabutilamonio como agente director de estructura y agua destilada en autoclave a 150°C y presión autogenerada durante 10 días. Posteriormente, el material fue lavado y secado en estufa. Luego se desorbió en corriente de N<sub>2</sub> y temperatura programada hasta 500 °C durante 8 h y finalmente calcinada con el mismo programa térmico. Para obtener la forma NH<sub>4</sub>-zeolita se realizó un intercambio a 80 °C con una solución 1M de cloruro de amonio sobre este material. A partir de esta expresión se desorbió en corriente de N<sub>2</sub> para obtener la forma protónica H-ZSM-11 o se impregnó por vía húmeda a partir de una solución acuosa de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O incorporando 1%, 3% y 10% p/p de Níquel para la obtención de las formas Ni(1)-ZSM-11, Ni(3)-ZSM-11 y Ni(10)-ZSM-11, denominadas en este trabajo como Ni(1), Ni(3) y Ni(10) respectivamente. A la forma protónica se la denominó H. Por último fueron desorbidas a 500°C en corriente de N<sub>2</sub> y luego calcinadas en atmósfera oxidante por 10 h a la misma temperatura.

El área superficial de los materiales frescos (inmediatamente después de su síntesis y modificación) y usados (luego de la reacción, sin tratamientos posteriores) se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb 270 de Micromeritics con absorción de N<sub>2</sub> a 77 K. El comportamiento reductivo se estudió mediante la técnica de Reducción a Temperatura Programada de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR) en un equipo Chemisorb 2720, también de Micromeritics.

La estructura cristalina se analizó a través de Difracción de Rayos X (XRD) de polvos en un difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación CuKa de longitud de onda 0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre 2θ= 5-60°, a intervalos de 0.1° y velocidad de 2° por min.

### *Acondicionamiento y caracterización de la biomasa*

La cáscara de maní provista por la empresa Lorenzatti, Ruetsch y Cia., Ticino, Córdoba, Argentina, pasó por un proceso de lavado con agua, secado en estufa a 105 °C hasta peso constante, molido y tamizado para lograr un tamaño de partícula de diámetro inferior a 3.35 mm (ASTM E-11/95). El lavado se realiza con el fin de quitar metales que pudieran estar adheridos a la superficie, y que generan efecto depresor sobre el rendimiento del bio-oil (Oudenhoven, Westerhof and Kersten, 2015). El molido del material reduce los problemas asociados a la difusión de calor en sólidos por mayores tamaños de partículas (Bridgwater, 2012). De acuerdo a Dobele y

colaboradores (Dobele *et al.*, 2007) la eliminación del agua en la biomasa inicial disminuye el contenido de agua, ácidos y ésteres en el bio-oil, y genera un aumento en el rendimiento de productos químicos de interés.

El comportamiento térmico de la biomasa se estudió por termogravimetría en atmósfera inerte, con una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100°C Mettler Toledo. El material de referencia fue α-alúmina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en polvo marca Shimadzu.

En relación a la composición, datos publicados (Gurevich Messina, Bonelli and Cukierman, 2015) indican que la cáscara de maní posee 30.9% de lignina, 54.6% de celulosa y 14.5% de hemicelulosa (en base a FND libre de cenizas). El análisis proximal revela un contenido de humedad del 6.5%, volátiles 68.8%, ceniza 5.5%, carbono fijo 19.2%.

El análisis elemental de la biomasa se realizó con un equipo CHN628 Series, Sulfur Add-On Module and TruSpec Micro Oxygen Add-On Module Elemental Determinators marca LECO. Por otra parte, se complementó la determinación elemental por ICP en un equipo ICP-OPTIMA 2100.DV.Perkin Elmer.

#### Pirólisis catalítica

La pirólisis de la biomasa y el *upgrade* del bio-oil generado se realizaron simultáneamente en un reactor tubular de vidrio de lecho fijo. Resumidamente, dentro del reactor se colocó 1 g de biomasa en una canasta de vidrio de base porosa sobre un lecho conformado por 1 g de catalizador mezclado con 7 g de cuarzo molido. Para estudiar la reutilización y la resistencia a la desactivación del catalizador, se realizaron seis reacciones consecutivas sin regeneración, denominadas ciclo X, donde X indica el número de usos del material sin tratar.

Los productos líquidos se colectaron en una trampa sumergida en un baño salino a -15 °C. La composición química de los mismos se evaluó en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar modelo ZB-1 de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro. Se usó un flujo constante de  $\text{N}_2$  de 1 ml/min como gas portador. La identificación de los compuestos se realizó por CG-MS, en un cromatógrafo Shimadzu QP 5050 GC-17 A, con una columna HP-5 de 25 m de largo y 0,2 mm de diámetro interno, con He como gas portador y mediante la utilización de patrones. La base de datos NIST fue usada como referencia para determinar los químicos presentes.

Estudios propios determinaron que la temperatura a la cual la pirólisis de la cáscara de maní genera el mayor rendimiento de líquidos es a 500°C, lo cual también fue demostrado por otros autores con la misma fuente de biomasa (Gurevich Messina, Bonelli and Cukierman, 2015) o con otras (Aysu and Küçük, 2014). El reactor se colocó en el horno una vez alcanzada la temperatura de reacción bajo flujo de  $\text{N}_2$  (60 ml/min) durante 10 min.

El contenido de coque sobre el catalizador usado, luego de la reacción, se determinó por termogravimetría en el equipo previamente descripto. La muestra se colocó en atmósfera oxidante, con un flujo de aire de 75 ml/min, rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 600 °C y mantenida a esa temperatura por 30 min. El cálculo para obtener la cantidad de coque se realizó asumiendo que a la temperatura de 100 °C la muestra ya estaba seca, y todo el coque se había consumido a los 600 °C. La Eq. (1) se usó para calcular la cantidad relativa de coque (Aho *et al.*, 2008).

El residuo sólido remanente (carbón) se cuantificó por diferencia de pesada de la canasta antes y después de la reacción. De igual forma se calculó el rendimiento a bio-oil, pesando la trampa de líquidos antes y después de la corrida. Para completar el balance de masas, el rendimiento a productos gaseosos se estimó por diferencia entre producto sólido, líquido y coque, y la biomasa inicial (1g). Las ecuaciones Eq. (2), (3) y (4) se usaron para calcular los rendimientos de los productos.

$$\text{Coque (\% p/p)} = \frac{m_{100^\circ\text{C}} - m_{600^\circ\text{C}}}{m_{600^\circ\text{C}}} * 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{Bio - oil (\% p/p)} = \frac{W_{\text{bio-oil}}}{W_{\text{biomasa}}} * 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\text{Carbón (\% p/p)} = \frac{W_{\text{carbón}}}{W_{\text{biomasa}}} * 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\text{Gas (\% p/p)} = 100 \% - \text{bio} - \text{oil (\%p/p)} - \text{carbón (\%p/p)} \quad \text{Eq. (4)}$$

Donde  $m_{100^\circ\text{C}}$  es la masa del catalizador a los  $100^\circ\text{C}$ ,  $m_{600^\circ\text{C}}$  es la masa del catalizador a los  $600^\circ\text{C}$ ,  $W_{\text{biomasa}}$  es la masa inicial de la biomasa,  $W_{\text{carbón}}$  es el peso del residuo sólido remanente luego de la reacción y  $W_{\text{bio-oil}}$  es el peso del producto líquido.

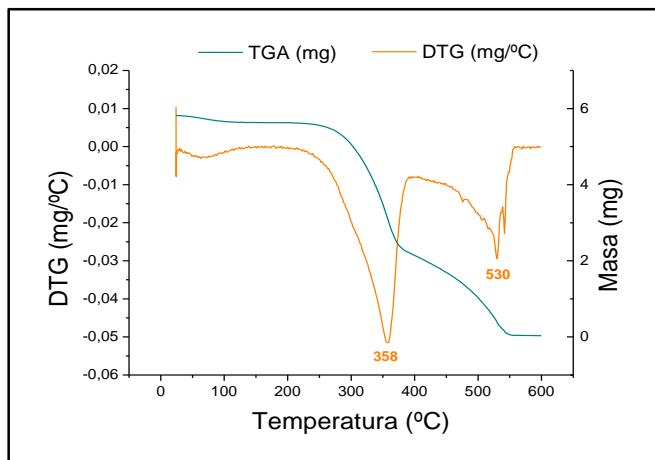
## Resultados y discusión

### Caracterización de la biomasa

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica comúnmente utilizada para estudiar las reacciones de descomposición de materiales lignocelulósicos (Carrier *et al.*, 2011), al igual que su cinética en procesos pirolíticos y la estabilidad térmica de los mismos (Nsaful *et al.*, 2015). Esta estabilidad, en los polisacáridos provenientes de la biomasa depende de su composición, estructura y de la presencia de compuestos inorgánicos que puedan tener efecto catalítico, disminuyendo la temperatura de conversión (Wang *et al.*, 2015). El análisis térmico (curva dTG y pérdida de masa) de la cáscara de maní lavada se muestra en la Figura 1. Un 3% de pérdida de masa ocurre hasta los  $100^\circ\text{C}$ , que se asigna al contenido de humedad del material.

La temperatura inicial de conversión se observa a los  $230^\circ\text{C}$ , reportada en estudios previos para la hemicelulosa de angiospermas, cuyo componente mayoritario es el xilano (Wang *et al.*, 2015). Mientras que el pico principal en la curva DTG se atribuye a la depolimerización de la celulosa, el secundario es atribuible a la conversión de la lignina y se observa a los  $530^\circ\text{C}$  con el 97% de pérdida de masa (Raveendran, Ganesh and Khilar, 1996).

El análisis elemental de la cáscara de maní indicó: Carbono 47.73 %, Hidrógeno 6.47 %, Nitrógeno 1.11 %, Oxígeno 38.95 %. Por otra parte, por ICP se determinó: Potasio 0.16%, Calcio 0.24%; Hierro 0.021%, Aluminio 0.022%, Silicio 0.037%.



**Tabla 1:** Superficie de zeolitas ZSM-11 impregnadas con Níquel

Carga de metal (% p/p)	0,00	1,00	3,00	10,00
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) fresca	361	331	321	287
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) usada	249	260	221	221

**Tabla 2:** Contenido relativo de coque (% p/p) depositado sobre zeolitas, determinado por TGA

Carga de metal (% p/p)	0,00	1,00	3,00	10,00
Coque	7.23	4.71	4.44	5.94

Los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X se muestran en la Figura 2, los cuales confirman la elevada estabilidad de este tipo de materiales considerando que tanto la estructura ZSM-11 como la cristalinidad, no se vieron afectadas por los tratamientos químicos y térmicos a los que fueron sometidos. Se observan los picos característicos de la zeolita y las señales propias del NiO, que aumentan en intensidad al aumentar la carga de Níquel sobre el material catalítico.

Los perfiles de TPR se presentan en la Figura 3. La zona de reducción se observa entre 300 °C y 500 °C, ya reportado para partículas de NiO (Iwamoto, 2008; Maia *et al.*, 2010). El consumo de H<sub>2</sub> sigue la tendencia encontrada por XRD de incremento con el aumento del contenido de metal, por mayor presencia de NiO.

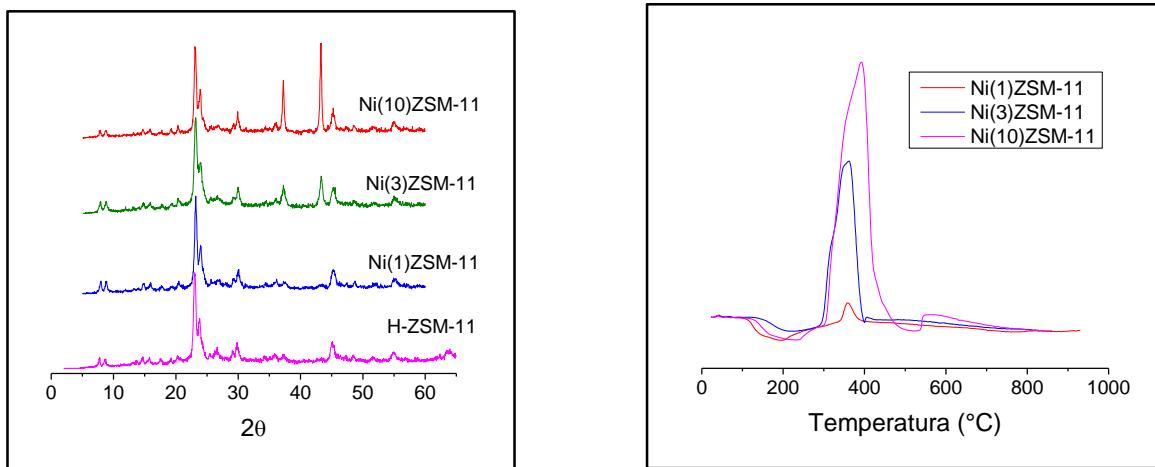
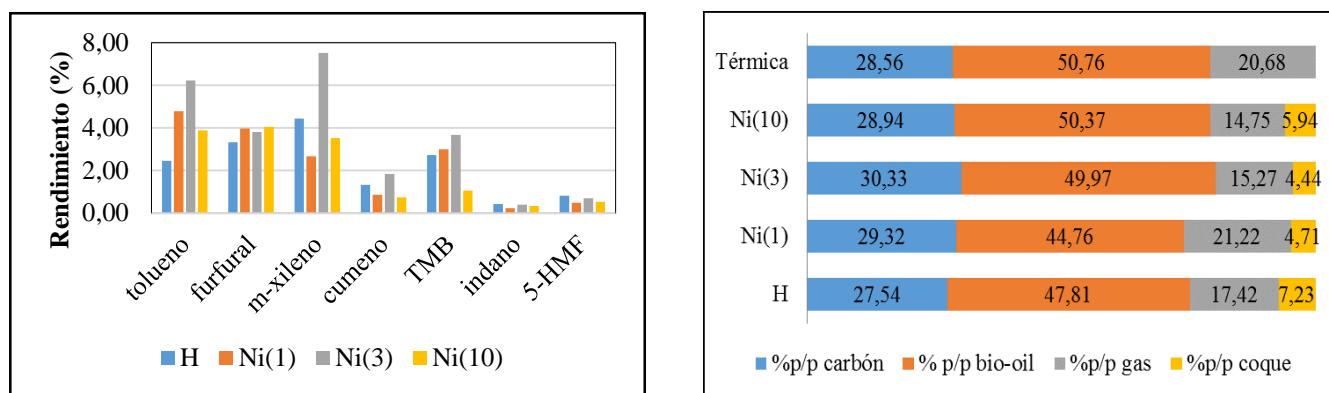


Figura 3: Espectro de TPR de

En la Figura 4 se presentan los rendimientos de varios componentes del bio-oil que son de interés en la industria química. Los mismos se calcularon como la relación porcentual de ese compuesto frente al total de los componentes del bio-oil. Todos los compuestos, con excepción de furfural, sólo se encontraron como trazas, o no se encontraron cuando la pirólisis se realizó en ausencia de catalizador (térmica). En la figura puede observarse cómo aumenta la selectividad hacia tolueno, m-xileno, cumeno (isopropilbenceno) y trimetilbenceno (TMB) cuando la carga de Níquel sobre el catalizador es del 3%, indicando que una mayor proporción de productos oxigenados son convertidos a hidrocarburos. Este mismo comportamiento se observó en estudios previos para catalizadores impregnados con Cobre (Widayatno *et al.*, 2016). Mayor contenido de Níquel resulta en una disminución en la generación de estos compuestos, incluso por debajo de lo que genera la zeolita H, debido posiblemente a la falta de dispersión de las especies metálicas, por la formación de aglomerados superficiales que dificultarían el contacto entre los sitios activos del catalizador y los reactivos (Widayatno *et al.*, 2016).

El balance de masas de los productos de reacción se presenta en la Figura 5. Los mayores rendimientos a bio-oil se observan para las pirólisis térmicas. La utilización de catalizadores aumenta el craqueo hacia compuestos

de menor peso molecular (gases permanentes); sin embargo, las reacciones catalizadas con Ni(3) y Ni(10) presentaron rendimientos de bio-oil muy similares a las no catalizadas.



FFigura 5: Balance de masas de productos de reacción en presencia y ausencia de catalizador.

Entre los materiales microporosos, las reacciones que generaron menor producto líquido fueron las catalizadas con Ni(1), que presentando valores de coque similares a las otras formas metal-zeolita, evidenciaron los mayores valores de producción de gas, por un mayor craqueo de los vapores de pirólisis.

## Conclusiones

Mediante un proceso combinado de pirólisis-craqueo catalítico se logró mejorar la composición del bio-oil obtenido a partir de un residuo agroindustrial como son las cáscaras de maní.

En base a los resultados obtenidos al caracterizar las zeolitas microporosas modificadas se encontró que la incorporación de Níquel provoca una reducción en el área superficial proporcional al contenido incorporado. Por otra parte, este aumento disminuye la formación de coque sobre el catalizador y mejora la composición de la fracción de productos líquidos.

## Agradecimientos

Las autoras desean expresar su agradecimiento a CONICET (PIP11220130100146CO), UTN (UTN4333), Mincyt Córdoba (PIOdo 2015) y SPU (Universidades Agregando Valor 3454).

## Referencias

- Aho, A. *et al.* (2008) ‘Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure’, *Fuel*, 87(12), pp. 2493–2501. doi: 10.1016/j.fuel.2008.02.015.
- Aysu, T. and Küçük, M. M. (2014) ‘Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products’, *Energy*, 64, pp. 1002–1025. doi: 10.1016/j.energy.2013.11.053.
- Bolsa de Comercio de Córdoba (2006) ‘Encadenamiento productivo del maní’, in *El Balance de la Economía Argentina 2006 . Una nueva oportunidad*. Córdoba: Bolsa de Comercio de Córdoba, pp. 531–548.
- Bridgwater, A. V. (2012) ‘Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading’, *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 38, pp. 68–94. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- Carrier, M. *et al.* (2011) ‘Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of

**biomass**', *Biomass and Bioenergy*, 35(1), pp. 298–307. doi: 10.1016/j.biombioe.2010.08.067.

Dobele, G. et al. (2007) 'Fast pyrolysis-effect of wood drying on the yield and properties of bio-oil', *BioResources*, 2(4), pp. 699–706. doi: 10.15376/biores.2.4.698-706.

Gatani, M., Argüello, R. and Sesín, S. (2010) 'Materiales compuestos de cáscaras de maní y cemento. Influencia de diferentes tratamientos químicos sobre las propiedades mecánicas', *Materiales de Construcción*, 60(298), pp. 137–147. doi: 10.3989/mc.2010.46908.

Gurevich Messina, L. I., Bonelli, P. R. and Cukierman, A. L. (2015) 'Copyrolysis of peanut shells and cassava starch mixtures: Effect of the components proportion', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 113, pp. 508–517. doi: 10.1016/j.jaap.2015.03.017.

Iwamoto, M. (2008) 'Conversion of ethene to propene on nickel ion-loaded mesoporous silica prepared by the template ion exchange method', *Catalysis Surveys from Asia*, 12(1), pp. 28–37. doi: 10.1007/s10563-007-9036-y.

MAGYP, M. de A. G. y P. (2019) *Estimaciones Agrícolas*. Available at: <http://datosestimaciones.magyp.gob.ar/reportes.php?reporte=Estimaciones> (Accessed: 2 July 2019).

Maia, A. J. et al. (2010) 'Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design', *Journal of Catalysis*. Elsevier Inc., 269(1), pp. 103–109. doi: 10.1016/j.jcat.2009.10.021.

Nsaful, F. et al. (2015) 'Lignocellulose pyrolysis with condensable volatiles quantification by thermogravimetric analysis - Thermal desorption/gas chromatography-mass spectrometry method', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 116, pp. 86–95. doi: 10.1016/j.jaap.2015.10.002.

Oudenhoven, S. R. G., Westerhof, R. J. M. and Kersten, S. R. A. (2015) 'Fast pyrolysis of organic acid leached wood, straw, hay and bagasse: Improved oil and sugar yields', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V., 116, pp. 253–262. doi: 10.1016/j.jaap.2015.09.003.

Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilar, K. C. (1996) 'Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components', *Fuel*, 75(8), pp. 987–998. doi: 10.1016/0016-2361(96)00030-0.

Veses, A. et al. (2015) 'Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 209, pp. 189–196. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.01.012.

Wang, S. et al. (2015) 'Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods', *Fuel*. Elsevier Ltd, 150, pp. 243–251. doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.045.

Widayatno, W. B. et al. (2016) 'Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified  $\beta$ -zeolite catalyst with high selectivity and stability', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 186, pp. 166–172. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.006.

# Desarrollo de modelos NIRS de predicción para el análisis de la finura de fibras textiles de vicuña y llama

## Development of NIRS prediction models for fineness analysis of vicuna and llama textile fibers

Presentación: 25/10/2019

Doctorando:

**José Ignacio Amorena**

CONICET-INTA. Estación Experimental Agropecuaria Catamarca, Ruta Provincial 33, Km 4,5, Sumalao, Valle Viejo, Catamarca, Argentina. E-Mail: amorena.jose@inta.gob.ar

Director/es:

**Fernández de Ahumada, Elvira (Directora)**

Departamento de Matemáticas, Universidad de Córdoba (UCO). Córdoba, España

**Álvarez, Dolores María Eugenia (Co-directora)**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional (FRC-UTN). Córdoba, Argentina.

**Rigalt, Francisco (Co-director/tutor)**

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Estación Experimental Agropecuaria Catamarca, Ruta Provincial 33, Km 4,5, Sumalao, Valle Viejo, Catamarca, Argentina.

### Resumen

La producción de fibras textiles de llama y vicuña es una de las actividades de mayor valor ambiental, cultural y económico para la región alto-andina de Catamarca. Por esto es necesario desarrollar una tecnología que permita analizar de manera rápida y sustentable los parámetros de calidad de este material. En este trabajo se evaluaron, a través de los estadísticos  $R^2$ , SECV, SEV y RPD, distintos tratamientos y modelos NIRS de predicción para determinar la Finura de muestras de llama y vicuña. Los resultados mostraron que los mejores modelos se obtuvieron con ninguno o con el mínimo tratamiento. Los valores de  $R^2 < 0.7$  y  $RPD \geq 1.7$  obtenidos, dieron cuenta de la necesidad de aumentar el tamaño muestral y de explorar en el desarrollo de técnicas alternativas de regresión.

Palabras claves: NIRS, Fibras textiles, Llama, Vicuña.

### Abstract

The production of llama and vicuna textile fibres is one of the more valuable environmental, cultural and economic activity in the High-Andean region of Catamarca. It is necessary to develop a technology that allows to analyze this material quickly and sustainably. In this work, different treatments and NIRS prediction models were evaluated through  $R^2$ , SECV, SEV and RPD statistics to predict Fineness in samples of llama and vicuna. The results showed that the best models were obtained with none or minimum treatment. Through  $R^2 < 0.7$  and  $RPD \geq 1.7$  results, we concluded that it is necessary to increase the sample size and explore the development of alternative regression techniques.

Keywords: NIRS, Textile fibers, Llama, Vicuna.

### Introducción

Los camélidos sudamericanos domésticos (llama, *Lama glama* y alpaca, *Vicugna pacos*) y silvestres (guanaco, *Lama guanicoe* y vicuña, *Vicugna vicugna*) son recursos genéticos de alto valor socioeconómico. Adaptados a la región alto-andina de Argentina, Perú, Bolivia, Chile y Ecuador (E. Quispe & Mueller, 2009), estos animales son los principales proveedores de carne, cueros y fibra (Echenique, Echenique, Fava, Alcoba, & Quiroga Mendiola, 2015; Iñiguez, Alem, Wauer, & Mueller, 1998). En Argentina, las fibras especiales de llama y vicuña presentan una dicotomía en cuanto a su

comercialización; mientras que la primera está desvalorizada en el mercado nacional e internacional (2 a 4 us\$/kg)(PROLANA, 2019), un vellón sucio de vicuña puede alcanzar valores de hasta 500 us\$/kg (Rigalt, 2011). Atentos a esto, los productores de fibras especiales deben ser capaces de responder a las oportunidades que ofrece la creciente demanda de tejidos naturales y la preocupación por producciones sustentables ambiental, cultural y económicamente. Para poder dar respuesta a estas necesidades resulta clave disponer de un sistema analítico capaz de proporcionar de manera rápida y confiable la información necesaria sobre aquellos parámetros relacionados con la calidad de las fibras.

La espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRS, por sus siglas en inglés, Near Infra Red Spectroscopy) se ha convertido en las últimas décadas en uno de los métodos de detección más utilizados y prometedores en el sector agroalimentario. Esto es porque ofrece un análisis rápido, versátil, de bajo costo, con nula o mínima preparación de la muestra, sin utilización de reactivos ni producción de residuos y la posibilidad de ser implementada *in situ*. Su funcionamiento se basa en la interacción de la luz en la región del infrarrojo cercano (780-2500 nm) con la materia de la muestra a analizar. Como consecuencia de dicha interacción se obtiene un espectro de absorción que se correlaciona con parámetros de composición química, así como con otros físicos o atributos cualitativos (Roggo et al., 2007).

Las fibras textiles de origen animal presentan un perfil complejo de analizar, ya que se trata de un material altamente heterogéneo, no solamente por su composición intrínseca (Hillbrick, 2012), sino porque en una pequeña cantidad de fibra se pueden encontrar restos vegetales, tierra y otros residuos que dificultan los procesos de medición (E. C. Quispe, Chipa, & Pinares, 2015). El principal parámetro para determinar la calidad de la fibra es la Finura Media FM, cuantificada en micras ( $\mu\text{m}$ ) (Sommerville, 2007). Pero además existen otros parámetros que complementan este valor: el Desvío Estándar de la finura (DS), Factor de Confort (FC), Coeficiente de Variación (CV), la Curvatura de Ondulación, color, tipo de mecha, etc. (Botha & Hunter, 2010).

En muchos trabajos se ha evaluado la capacidad de la tecnología NIRS para predecir las características físicas de las fibras textiles. Sin embargo, los datos obtenidos dan cuenta de la necesidad de perfeccionar los métodos de obtención, análisis y procesamiento de las señales espectrales, con el fin de mejorar la precisión de los resultados (Alarcón Buhofer, 2012; Gishen & Cozzolino, 2007; Slack-Smith, Fong, & Douglas, 2008; Wu & He, 2008).

El presente trabajo se enmarca dentro de la tesis doctoral “Desarrollo de metodología NIRS para la evaluación cuantitativa y cualitativa de fibras especiales de llama y vicuña”, cuyo objetivo general es evaluar el potencial de esta tecnología para el diagnóstico de calidad de fibras especiales, hilados y confecciones artesanales e industriales, como así también para el aporte al diseño de políticas públicas y desarrollo de sistemas de mercados y precios.

El objetivo específico de este trabajo es el desarrollo y validación de modelos de predicción NIRS para la cuantificación de la Finura Media, parámetro de mayor interés en relación a la calidad de las fibras de vicuña y llama.

## Materiales y Métodos

Se analizaron 121 vellones de vicuña y 169 de llama, tomados de la zona del costillar medio del animal (PROLANA, 2010). Las muestras fueron subdivididas para su análisis convencional, usando el instrumento de medición OFDA 2000 (IWTO 47-2013, 2013; Sommerville, 2007) del Laboratorio de Fibras Textiles en la Estación Experimental del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria de Bariloche. Los parámetros analizados fueron FM ( $\mu\text{m}$ ), DS ( $\mu\text{m}$ ); CV (%) y FC (%), entendido como el porcentaje de fibras mayores a 30  $\mu\text{m}$ .

Las muestras fueron escaneadas con un espectrómetro FOSS NIRS DS 2500 en la regiónpectral Visible e Infrarrojo (400 a 2500 nm), en una cápsula portamuestras circular de 12 cm de diámetro x 4 cm de alto. Cada espectro fue recogido a intervalos de 0.5 nm, totalizando 4200 datos.

Para el tratamiento matemático de los espectros y el desarrollo de los modelos de predicción se utilizó el programa computacional de desarrollo de calibraciones WinISI 4.

Las muestras de vicuña fueron escaneadas sin peinar, mientras que las de llama se escanearon inicialmente sin peinar y luego fueron peinadas con un cepillo de carda para ser escaneadas posteriormente (Amorena, Alvarez, Rigalt, & Fernández de Ahumada, 2018) (tabla 1).

Tabla 1. Clasificación de los grupos de modelos de calibración.

Grupo	Nº de muestras	Nº de calibraciones	Vellón	Tratamiento
1	121	48	Vicuña	Sin peinar
2	169	48	Llama	Sin peinar
3	169	48	Llama	Peinada

El total de espectros de cada especie se ordenó de forma ascendente según la distancia al centro de la población, siendo estas distancias medidas en base a la H de Mahalanobis (Moron & Cozzolino, 2003). Una vez ordenadas, se tomó 1 de cada 3 para constituir el colectivo de calibración, y el resto se utilizó como colectivo de validación, con el que se evaluó el error de los modelos predictivos desarrollados (Williams, 2001).

## Resultados y Discusión

El desarrollo de los modelos de predicción consistió en una combinación entre distintos pretratamientos matemáticos de la señal espectral y tres rangos del espectro: el rango completo VIS-NIR (4200 datos); la fracción NIR de 1100 a 2500nm (2800 datos); y el rango de longitudes de onda que comprenden los armónicos y combinaciones de los enlaces N-H, asociados a las proteínas (680 datos).

Los pretratamientos matemáticos se utilizaron para eliminar o corregir el posible ruido espectral o *scattering* generado por el efecto de dispersión que genera la luz al incidir en el material de la muestra (Wetzel, 1983).

Por un lado, los pretratamientos derivativos que se utilizaron fueron: 0-0-1-1; 1-5-3-1 y 2-5-3-1. Donde el primer dígito indica el orden de la derivada; el segundo el número de datos que incluirá la ecuación de derivación; y el tercer y cuarto dígito indican el número de datos que se utilizarán para el suavizado de la curva.

Previo a la aplicación de los pretratamientos multiplicativos o de corrección de *scattering*, se probaron modelos sin ningún tipo de tratamiento. Posteriormente, se aplicaron los tratamientos *Standard Normal Variate & Detrend (SNVD)*, y *Weighted Multiplicative Scatter Correction (WMSC)* (Fearn, Riccioli, Garrido-Varo, & Guerrero-Ginel, 2009). En la imagen 1, se observan los espectros obtenidos de cada combinación de pre-tratamientos.

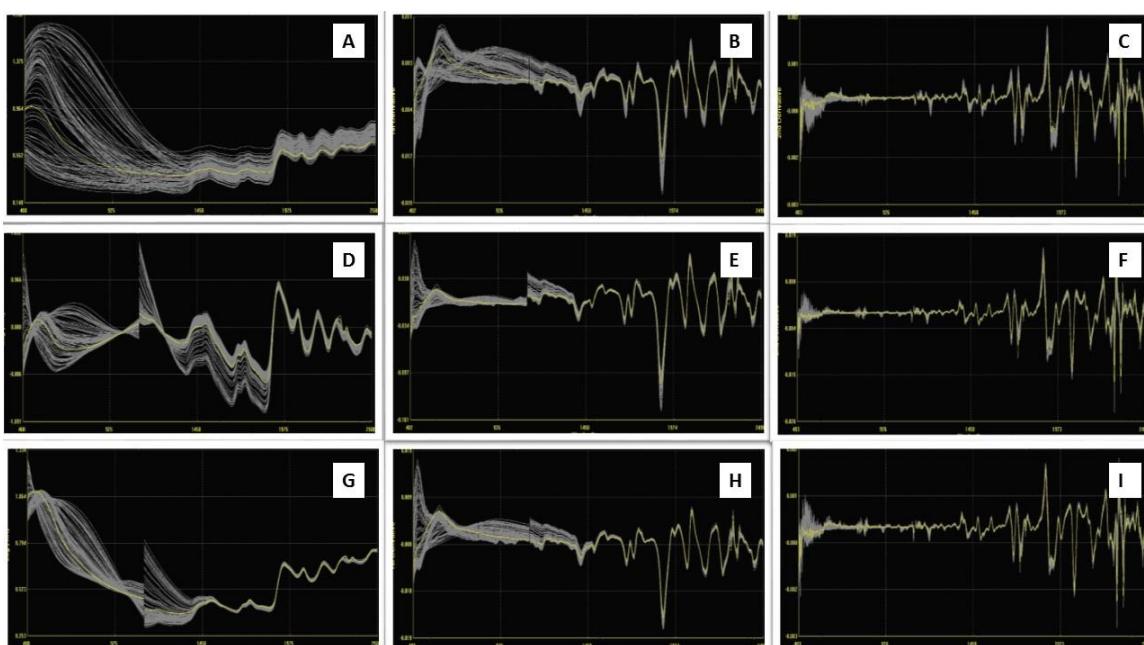


Imagen 1. Espectros de llama en la región VIS-NIR con diferentes pretratamientos matemáticos. Absorbancia ( $\log 1/R$ ) en función de longitud de onda (400 – 2500 nm). A) sin derivada ni corrección de scatter. B) 1º derivada sin corrección de scatter. C) 2º derivada sin corrección de scatter. D) sin derivada con Standard Normal Variate & Detrend. E) 1º derivada con standard normal variate & detrend. F) 2º derivada con standard normal variate & detrend. G) sin derivada con weighted multiplicative scatter correction. H) 1º derivada con weighted multiplicative scatter correction. I) 2º derivada con weighted multiplicative scatter correction.

Para el desarrollo de las calibraciones se utilizó el método de regresión conocido como *Modified-Partial Least Squares* (M-PLS). En todos los casos, se utilizó la técnica *Leave-one-out* para llevar a cabo la validación cruzada.

Una vez constituido el colectivo de muestras con sus espectros y obtenidos sus correspondientes parámetros de calidad por métodos de laboratorio convencionales, se procedió al modelado de las calibraciones.

La capacidad predictiva de cada modelo se evaluó en base a los estadísticos coeficiente de determinación ( $R^2$ ); los errores de validación cruzada (SECV, por sus siglas en inglés *Standard Error of Cross Validation*), y de validación externa (SEV, por sus siglas en inglés, *Standard Error of Validation*), que es el error que obtiene el modelo al predecir el archivo de validación; y el valor predictivo residual (RPD, por sus siglas en inglés *Residual Predictive Value*), que corresponde al ratio entre el desvío estándar del laboratorio y el error estándar de la validación cruzada (Fearn, 2002). El parámetro RPD es un valor adimensional, e indica la capacidad del modelo para ser empleado con fines analíticos (Gishen & Cozzolino, 2007).

## Vicuña

Se realizaron 48 calibraciones combinando los distintos pretratamientos derivativos y multiplicativos entre sí y los diferentes rangos espectrales. En la tabla 2 se muestran los modelos con la mejor capacidad predictiva de acuerdo a la combinación entre los estadísticos R<sup>2</sup>, SECV, SEV y RPD.

Como se puede observar, los mayores valores de R<sup>2</sup> se evidencian en los casos en donde no se aplicaron pretratamientos (0-0-1-1 *none*). En cuanto al rango espectral, no se manifestó diferencia entre valores obtenidos mediante el empleo del espectro completo (4200 datos) y el rango del infrarrojo (2800 datos).

Tabla 2. Modelos de calibración del Grupo 1 (*vicuña sin peinar*) para Finura.

Parámetro	Modelo	n cal	n val	Nº datos	Pre-tratamientos	R <sup>2</sup>	SECV (μm)	SEV (μm)	RPD
Finura	1	91	30	4200	0-0-1-1 none	0,61	0,731	0,621	1,71
	2	81	40	4200	0-0-1-1 none	0,57	0,732	1,033	1,71
	3	81	40	2800	0-0-1-1 none	0,56	0,727	1,080	1,72
	4	91	30	2800	0-0-1-1 none	0,54	0,818	0,744	1,53
	5	91	30	4200	0-0-1-1 snvd	0,53	0,755	1,107	1,66

n cal: muestras usadas para el modelo de calibración, n val: muestras usadas para la validación externa, R<sup>2</sup>: coeficiente de determinación, SECV: error estándar de la validación cruzada, SEV: error estándar de la validación externa, RPD: valor predictivo residual.

## Llama

Se realizaron 48 calibraciones considerando los grupos 2 y 3 y combinando los distintos pretratamientos derivativos y multiplicativos entre sí y los diferentes rangos espectrales. En las tablas 3 y 4 se observan los resultados obtenidos. Debido a que se trata del mismo material, es posible comparar los parámetros entre ambos grupos.

Tabla 3. Modelos de calibración del Grupo 2 (*llama sin peinar*) para Finura.

Parámetro	Modelo	n cal	n val	Nº datos	Pre-tratamientos	R <sup>2</sup>	SECV	SEV	RPD
Finura	1	112	57	2800	1-5-3-1 none	0,70	2,194	3,128	1,71
	2	112	57	680	0-0-1-1 none	0,68	2,225	3,290	1,69
	3	112	57	2800	0-0-1-1 none	0,67	2,223	2,955	1,69
	4	112	57	4200	1-5-3-1 none	0,65	2,396	3,359	1,57
	5	112	57	680	1-5-3-1 none	0,64	2,169	3,115	1,73

n cal: muestras usadas para el modelo de calibración, n val: muestras usadas para la validación externa, R<sup>2</sup>: coeficiente de determinación, SECV: error estándar de la validación cruzada, SEV: error estándar de la validación externa, RPD: valor predictivo residual.

Tabla 4. Modelos de calibración del Grupo 3 (*llama peinada*) para Finura.

Parámetro	Modelo	n cal	n val	Nº datos	Pre-tratamientos	R <sup>2</sup>	SECV	SEV	RPD
Finura	1	127	42	2800	1-5-3-1 none	0,70	2,113	2,175	1,78
	2	127	42	4200	1-5-3-1 none	0,68	2,118	2,051	1,77
	3	127	42	680	1-5-3-1 none	0,67	2,057	2,500	1,83
	4	112	57	2800	1-5-3-1 none	0,67	2,175	3,295	1,73
	5	112	57	4200	1-5-3-1 none	0,66	2,129	3,385	1,76

n cal: muestras usadas para el modelo de calibración, n val: muestras usadas para la validación externa, R<sup>2</sup>: coeficiente de determinación, SECV: error estándar de la validación cruzada, SEV: error estándar de la validación externa, RPD: valor predictivo residual.

En cuanto al análisis de los estadísticos de calibración, se observa que los valores de los modelos 1 y 2 en el SEV del grupo 3 ( $SEV=2.175 \mu\text{m}$  y  $SEV=2.051 \mu\text{m}$ , respectivamente), son menores a los del grupo 2 ( $SEV=3.128 \mu\text{m}$  y  $SEV=3.290 \mu\text{m}$ ), lo cual podría indicar una mejora en el tratamiento de la fibra peinada, tal como se comprobó anteriormente en ensayos de repetibilidad (Amorena, Fernández de Ahumada, Álvarez, & Rigalt, 2018).

Los mejores modelos se obtuvieron cuando no se aplicaron tratamientos de corrección de scattering (*none*), pero aplicando, en la mayoría casos, el pretratamiento con primera derivada (1-5-3-1). Por otro lado, el uso del rango espectral completo (4200 datos), o porciones de éste (2800 o 680 datos) no evidenció diferencias significativas en los valores estadísticos.

Comparativamente, los resultados del estadístico  $R^2$  de los mejores modelos de cada grupo ( $R^2=0.61$  en el grupo 1 y  $R^2=0.70$  en los grupos 2 y 3) fueron menores a los obtenidos en fibra de alpaca ( $R^2=0.88$ ) (Alomar, Alarcón Buhofer, & Kusanovic, 2015; Canaza-Cayo, Alomar, & Quispe, 2013; Gishen & Cozzolino, 2007), y lana de oveja limpia, ( $R^2=0.90$ ); pero no así en lana sucia ( $R^2=0.50$ ) (Cozzolino et al., 2005). Por otro lado, el  $RPD \cong 1.7$  en los tres grupos, fue mucho menor a 3, que es el umbral mínimo que debería tener un modelo de calibración para considerarse aceptable para realizar predicciones con exactitud (Fearn, 2002; Gishen & Cozzolino, 2007). Finalmente, los  $SECV$  del grupo 1 ( $SECV \cong 0.7 \mu\text{m}$ ), y grupos 2 y 3 ( $SECV \cong 2.2 \mu\text{m}$ ), fueron mayores a los reportados en otros trabajos en alpaca ( $SECV=2.62 \mu\text{m}$ ) (Alomar, Alarcón Buhofer, & Kusanovic, 2015; Canaza-Cayo, Alomar, & Quispe, 2013; Gishen & Cozzolino, 2007), y lana de oveja sucia ( $SECV=11.2 \mu\text{m}$ ) (Cozzolino et al., 2005).

## Conclusiones

El propósito del presente trabajo fue evaluar el desempeño de modelos de predicción NIRS para el parámetro Finura Media. Uno de los hallazgos más notables encontrados fue que los mejores modelos se obtuvieron con mínimo o ningún pre-tratamiento espectral. En segundo lugar, es importante destacar que no se encontraron diferencias significativas en el uso del rango espectral completo o fraccionado. Esto estaría indicando que el tratamiento de las muestras, previo a la obtención de los espectros, es fundamental para el desarrollo de los modelos de predicción.

Algunas limitaciones a destacar en este estudio fueron, por un lado, la cantidad de muestras utilizadas, ya que es necesario contar con un mayor tamaño muestral, especialmente teniendo en cuenta la heterogeneidad de la fibra, y por el otro lado, una gran limitante fue la falta de bibliografía específica, por lo que hubo que guiarse por trabajos realizados con materiales similares (fibra de alpaca y lana de oveja), lo que llevó a hacer comparaciones aproximadas y no lo suficientemente precisas.

Para poder optimizar los nuevos modelos en futuros estudios será necesario aumentar el tamaño muestral, tanto para llama como para vicuña. Además, se deberá tener en cuenta la posibilidad de explorar métodos de regresión diferentes a M-PLS, como por ejemplo regresión por redes neuronales, máquinas de vectores soporte y algoritmos locales.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Dirección Provincial de Biodiversidad de la Secretaría de Estado del Ambiente y Desarrollo Sustentable de Catamarca, que facilitó el proceso de obtención de las muestras de vicuña (Resolución 320/14); a los laboratorios de Fibras Textiles y de Aceites y Grasas, de las Estaciones Experimentales del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) de Bariloche y Catamarca respectivamente; al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET); y a la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC).

## Referencias

- Alarcón Buhofer, M. M. I. (2012). *Predicción de la calidad de lana mediante Espectroscopía de Reflectancia en el Infrarrojo Cercano (NIRS)*. Universidad Austral de Chile.
- Alomar, D., Alarcón Buhofer, M. M. I., & Kusanovic, A. (2015). Predicción de la calidad de lana mediante Espectroscopía de Reflectancia en el Infrarrojo Cercano (NIRS). *Agro Sur*, 43(1), 19–24. <https://doi.org/10.4206/agrosur.2015.v43n1-03>
- Amorena, J. I., Álvarez, D. M. E., Rigalt, F., & Fernández de Ahumada, E. (2018). Desarrollo preliminar de metodología NIRS para la evaluación cuantitativa y cualitativa de fibra de vicuña (Vicugna vicugna). *3er Congreso de Ingeniería de Procesos y Productos*, (1), 241–250. <https://doi.org/ISBN 978-950-42-0187-8>
- Amorena, J. I., Fernández de Ahumada, E., Álvarez, D. M. E., & Rigalt, F. (2018). Desarrollo preliminar de metodología NIRS para la evaluación cuantitativa y cualitativa de fibra de llama (Lama glama). *8vo Congreso Mundial Sobre Camélidos*. Oruro, Bolivia.

- Botha, A. F., & Hunter, L. (2010). The measurement of wool fibre properties and their effect on worsted processing performance and product quality. Part 1: The objective measurement of wool fibre properties. *Textile Progress*, 42(4), 227–339. <https://doi.org/10.1080/00405167.2010.486932>
- Canaza-Cayo, A. W., Alomar, D., & Quispe, E. (2013). Prediction of alpaca fibre quality by near-infrared reflectance spectroscopy. *Animal*, 7(7), 1–7. <https://doi.org/10.1017/S1751731113000505>
- Cozzolino, D., Montossi, F., & San Julian, R. (2005). Science (VIS) and near infrared (NIR) reflectance spectroscopy to predict fibre diameter in both clean and greasy wool samples. *Animal Science*, 80(3), 333–337. <https://doi.org/10.1079/ASC41760333>
- Echenique, M., Echenique, J., Fava, R., Alcoba, D., & Quiroga Mendiola, M. (2015). *La producción y comercialización de carne de la agricultura familiar en la Puna jujeña*.
- Fearn, T. (2002). Assessing calibrations: SEP, RPD, RER and R2. *NIR News*, 13(6), 12–14. [https://doi.org/https://doi.org/10.1255/nirn.689](https://doi.org/10.1255/nirn.689)
- Fearn, T., Riccioli, C., Garrido-Varo, A., & Guerrero-Ginel, J. E. (2009). Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems On the geometry of SNV and MSC. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 96, 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2008.11.006>
- Gishen, M., & Cozzolino, D. (2007). Feasibility study on the potential of visible and near infrared reflectance spectroscopy to measure alpaca fibre characteristics. *Animal*, 1(6), 899–904. <https://doi.org/10.1017/S1751731107000146>
- Hillbrick, L. K. (2012). *Fibre Properties affecting the Softness of Wool and other Keratins*. Deakin University, Australia.
- Iñiguez, L. C., Alem, R., Wauer, A., & Mueller, J. (1998). Fleece types, fiber characteristics and production system of an outstanding llama population from Southern Bolivia. *Small Ruminant Research*, 30(1), 57–65. [https://doi.org/10.1016/s0921-4488\(98\)00079-0](https://doi.org/10.1016/s0921-4488(98)00079-0)
- IWTO 47-2013. (2013). In *IWTO Regulations*.
- Moron, A., & Cozzolino, D. (2003). Exploring the use of near infrared reflectance spectroscopy to study physical properties and microelements in soils. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 11, 145–154.
- PROLANA. (2010). *Reglamento PROLANA para pequeños productores*. Retrieved from <https://prolana.magyp.gob.ar/>
- PROLANA. (2019). *Informe mensual. Mercado mundial de fibras animales* (Vol. 79). Retrieved from [https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta\\_fibras\\_n-39\\_septiembre\\_2019.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_fibras_n-39_septiembre_2019.pdf)
- Quispe, E. C., Chipa, L., & Pinares, R. (2015). Análisis económico y de la producción del descerdado manual de la fibra de llamas (Lama glama) Chaku. *Archivos de Zootecnia*, 64(246), 191–198. <https://doi.org/10.21071/az.v64i246.397>
- Quispe, E., & Mueller, J. (2009). Producción de fibra de alpaca, llama, vicuña y guanaco en Sudamérica. *Animal Genetic Resources Information*, 45(September 2014), 1–14. <https://doi.org/10.1017/S1014233909990277>
- Rigalt, F. (2011). Manejo de la vicuña en la República Argentina. *VII Congreso de La Asociación Latinoamericana de Especialistas En Pequeños Rumiantes y Camélidos Sudamericanos*, 27–32. Huancavelica, Perú.
- Roggo, Y., Chalus, P., Maurer, L., Lema-Martinez, C., Edmond, A., & Jent, N. (2007). A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 44(3 SPEC. ISS.), 683–700. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.03.023>
- Scott, R. F., Roberts, E. M., & Keogh, M. J. (1978). Preliminary report on the estimation of average fibre diameter of greasy wool by Near Infrared Reflectance Spectroscopy. *Animal Production in Australia*, 515–518.
- Slack-Smith, T., Fong, D., & Douglas, S. A. S. (2008). The Potential Application of Near-infra-red Reflectance to Estimate the Alcohol-extractable- matter Content of Scoured Wool. *The Journal of The Textile Institute*, 70(1), 33–33. <https://doi.org/10.1080/00405007908631513>
- Sommerville, P. (2007). *Fundamental Principles of Fibre Fineness Measurement*. Kensington, Australia: Australian Wool Testing Authority Ltd.
- Wetzel, D. L. (1983). Reflectance Analysis. *American Chemical Society*, 55(12), 1–12. <https://doi.org/10.1021/ac00262a718>
- Williams, P. (2001). Implementation of Near Infrared technology. In *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries* (2nd Editio, pp. 145–169). American Asociation of Cereal Chemists.
- Wu, G., & He, Y. (2008). Identification of fine wool and cashmere by Vis / NIR spectroscopy technology. In Liwei Zhou (Ed.), *International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging* (Vol. 6625, pp. 1–10). <https://doi.org/10.1117/12.791231>

# Comportamiento mecánico de barras esbeltas de madera laminada encolada de Álamo 'Australiano 129/60' y 'Stoneville 67' (*Populus deltoides*) del Delta del Río Paraná sometidas a esfuerzos de compresión

Mechanical behavior of slender bars of glued laminated wood of poplar 'Australian 129/60' and 'Stoneville 67' (*Populus deltoides*) of the Paraná River Delta subjected to compression stresses

Doctorando:

**Lia Caren Meyer**

UTN – Facultad Regional Concepción de Uruguay

[lmeyer@frvt.utn.edu.ar](mailto:lmeyer@frvt.utn.edu.ar)

Doctorado en Ingeniería – Mención Materiales

Lugar de trabajo: GEMA (UTN - FRCU); GIDEC (UTN - FRVT)

Director:

**Dr. Arq. Gamaliel López Rodríguez**

Co-Director:

**Dr. Inga. María Alexandra Sosa Zitto**

## Resumen

En el año 2016 con la aprobación del primer Reglamento Argentino de Estructuras de Madera, se da un impulso importante al poner a disposición de los profesionales una normativa con criterios de diseño para estas estructuras, con valores de referencias para las especie/procedencia estudiadas, que son la *Araucaria angustifolia* de Misiones, el *Eucalyptus grandis* de Entre Ríos, el *Pinus Taeda - Elliottii* de Misiones y Corrientes y el *Populus deltoides* del delta del río Paraná. Con la utilización de elementos laminados encolados surge la necesidad de un proceso de fabricación que asegure la buena prestación. En Argentina las normas IRAM 9660/1/2 y 9661 del año 2015 establecen las pautas de fabricación y control para estos elementos estructurales. En este trabajo el objetivo del estudio es determinar el comportamiento resistente y elástico de barras esbeltas de madera laminada encolada de *Populus deltoides* 'Australiano 129/60' y 'Stoneville 67' cultivado en Argentina, sometidas a esfuerzos de compresión.

Se desarrolló el cálculo teórico de la tensión crítica según los criterios del reglamento INTI-CIRSOC (2016a) y Eurocódigo 5 (EN 1995-1-1 2005) para barras esbeltas comprimidas en piezas de madera encolada de *Populus deltoides* a los efectos de evaluar el nivel de seguridad que proveen los procedimientos de cálculos, verificar las diferencias entre ambos y comparar los resultados obtenidos de los ensayos de 320 barras esbeltas.

**Palabras claves:** pandeo pieza laminada, compresión, álamo

## Abstract

In 2016, with the approval of the first Argentine Regulation of Wooden Structures, an important impulse was given by making available to professionals a regulation with design criteria for these structures, with reference values for the species / provenance studied, which they are the *Araucaria angustifolia* of Misiones, the *Eucalyptus grandis* of Entre Ríos, the *Pinus Taeda - Elliottii* of Misiones y Corrientes and the *Populus deltoides* of the Paraná River delta. The use of glued laminated elements resulted in the need for a manufacturing process that ensures good performance. In Argentina, IRAM standards 9660/1/2 and 9661 of the year 2015 establish the manufacturing and control guidelines

for these structural elements. In this work the objective of the study is to determine the resistant and elastic behavior of slender bars of glued laminated wood of *Populus deltoides* ‘Australian 129/60’ and ‘Stoneville 67’ cultivated in Argentina, subjected to compression efforts.

The theoretical calculation of the critical stress was developed according to the criteria of the INTI-CIRSOC regulation (2016a) and Eurocode 5 (EN 1995-1-1 2005) for slender bars compressed in glued pieces of *Populus deltoides* for the purpose of evaluating the security level provided by the calculation procedure, verify the differences between the two and compare the evaluated results of the trials of 320 slender bars.

**Keywords:** buckling on glued piece; compression; poplar

## Introducción

En Argentina se privilegió históricamente la construcción de estructuras de hormigón y en menor medida las de acero. El uso de la madera se limitó a la utilización de tirantería de madera nativa o estructuras reticuladas. La poca trascendencia dada a las estructuras de madera se evidencia en que recién en el año 2016 se aprueba el primer Reglamento Argentino de Estructuras de Madera (INTI CIRSOC 601 2016a).

En Europa, con mayor tradición en la construcción con madera, poseen desde hace muchos años un reglamento para la construcción con madera: Eurocódigo 5: Proyecto de estructuras de madera, que se actualiza sistemáticamente, siendo la última versión en el año 2016.

Los elementos estructurales en estudio, sometidos a esfuerzos de compresión, son utilizados frecuentemente como columnas aisladas o como barras de estructuras reticuladas (cordones, montantes y diagonales). Por su parte, el conocimiento de su capacidad portante es de suma importancia y complejidad, por lo tanto, el colapso se produce por una bifurcación de la condición de equilibrio. Teniendo en cuenta que para su desarrollo se adoptó un marco teórico que considera el estado del conocimiento a nivel mundial, y que contempla desarrollar el plan de ensayos combinados con estudios de simulación numérica, para que los resultados obtenidos puedan ser comparados y discutidos en un contexto de validez internacional y nacional.

De acuerdo a la esbeltez del elemento comprimido se generan distintos mecanismos de rotura, desde la compresión pura para piezas cortas, pasando por el pandeo anelástico, hasta el pandeo elástico para piezas muy esbeltas. Los estudios conducen a fórmulas complejas para evaluar el comportamiento de estos elementos.

La utilización de elementos laminados encolados sumó a la problemática del conocimiento de las propiedades de la madera, la necesidad de un proceso de fabricación que asegure la buena prestación. En Argentina las normas IRAM 9660/1/2 y 9661 del año 2015 establecen las pautas de fabricación y control para estos elementos estructurales.

El objetivo del estudio es determinar el comportamiento resistente y elástico de barras esbeltas de madera laminada encolada de *Populus deltoides* ‘Australian 129/60’ y ‘Stoneville 67’ cultivado en Argentina, sometidas a esfuerzos de compresión.

## Materiales y método

La madera a utilizar para el desarrollo de este trabajo es el álamo en los clones ‘Australian 129/60’ y ‘Stoneville 67’ proveniente del Delta del Río Paraná. La madera se encuentra acopiada en el Laboratorio GIDEC de la Facultad Regional Venado Tuerto. Se desarrollará en este laboratorio los ensayos del programa experimental. La madera se acopio entablillada para un acondicionamiento preliminar de la humedad y posteriormente en cámara con humedad y temperatura controlada para el acondicionamiento final.



**FIGURA 1:** Acopio de madera 'Australiano 129/60' y 'Stoneville 67'

En primer lugar, se realizarán ensayos de flexión en el campo de las pequeñas deformaciones, destinados a determinar el módulo de elasticidad en flexión de las barras con esbeltez igual o superior a 70. Estas pruebas, que totalizan 160 probetas, se llevarán a cabo conforme a la norma EN 408 (2012) flexionando las barras alrededor del eje de menor momento de inercia. La aplicación de las cargas será la suficiente para lograr las deformaciones que permitan determinar el módulo de elasticidad global, pero sin afectar las propiedades mecánicas de la madera.

En segundo lugar, se ensayarán a compresión centrada las 320 barras, con esbeltez comprendida entre  $30 \leq \lambda \leq 100$ . Estas pruebas, se orientan a la obtención de datos referidos al comportamiento mecánico de las barras comprimidas de tamaño estructural. Con el propósito de comparar valores del 5-percentil de tensión crítica determinados a través de los lineamientos de diseño del Reglamento INTI-CIRSOC 601 (2016a) y del Eurocódigo 5 (2006), se procedió a efectuar el cálculo de la tensión crítica en función de la esbeltez pero empleando las ecuaciones adoptadas en las reglas de diseño antes mencionadas.

La tercera serie comprende pruebas de compresión paralela a las fibras, sobre cuerpos con esbeltez despreciable, llevados a cabo conforme a la norma EN 408 (2012). Estas pruebas, que totalizan 160, y proveerán información acerca del comportamiento mecánico en compresión sin deflexión lateral.

### Avances del desarrollo experimental

Se fabricaron 160 piezas con sección nominal igual a 60 mm x 90 mm x 2440 mm, conformadas por 3 tablas cada una. La fabricación se efectuó de acuerdo a las disposiciones de las normas IRAM 9660-1 (2015), 9660-2 (2013) y 9661 (2013). La madera es Clase 1 en donde: Médula no admite; Nudosidad menor o igual a 1/3; Desviación de las fibras menor a 1:12, y se analizan todos parámetros dados por la norma IRAM 9662-1, de cada pieza con características o defectos cuya existencia o magnitud se debe evaluar visualmente en cada tabla y la asignación a una clase está determinada por la situación más desfavorable. Cada pieza será luego cortada transversalmente para lograr las 320 barras para ensayar, para cada esbeltez se utilizarán 20 probetas de *Populus deltoides* 'Australiano 129/60' y 20 de *Populus deltoides* 'Stoneville 67'.

Se utilizará un rango de esbeltez desde  $\lambda = 30$  hasta  $\lambda = 100$ , en saltos de 10 en 10. El detalle del largo de las piezas es el siguiente:

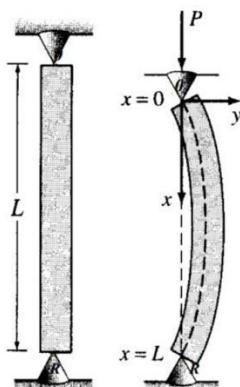
$\lambda$	Longitud (mm)
30	520
40	693
50	866
60	1039
70	1212
80	1386
90	1559
100	1732

Estos elementos se encuentran en proceso de corte, para realizar los ensayos a flexión

## Resultados y discusión

Se realizó el cálculo de la tensión crítica de pandeo según los criterios del reglamento INTI-CIRSOC (2016a) y el Eurocódigo 5 (EN 1995-1-1 2005) para barras esbeltas comprimidas en piezas de madera encolada de *Populus deltoides*. El objetivo es evaluar las diferencias entre ambas normativas y establecer las bases para el desarrollo experimental, que permita verificar a través de ensayos de laboratorio, los resultados obtenidos.

Se utiliza una sección nominal con dimensiones de 90 mm x 60 mm, y está conformada por tres tablas laminadas de espesor de 1", pegadas con adhesivo (Según norma IRAM 9660). La configuración de las piezas se la considera como biarticulada.



**FIGURA 2:** Esquema de carga

A partir de la normativa mencionada, se obtienen las fórmulas y el procedimiento de cálculo para obtener los valores de  $C_p$  que es un factor de estabilidad lateral de la barra del miembro comprimido y los valores de  $K_c$  que es un factor que tiene en cuenta la influencia de la esbeltez sobre la capacidad portante, para cada nivel de esbeltez ( $\lambda$ ), en el rango de 30 a 100, con saltos de 10 en 10.

Como tensión básica de diseño de referencia se utilizará la tensión de rotura publicada por Guillaumet *et al.* 2017 en lugar de la tensión admisible propuesta por el INTI-CIRSOC 601 (2016a), siendo su valor de  $F_c^* = 26,6 \text{ N/mm}^2$ .

Considerando que los lineamientos de diseño de ambas normativas, que presentan formatos distintos y con el fin de obtener valores de cálculos comparables se adoptan los mismos valores para  $F_c^*$  y  $F_{cE}$  para ambos métodos.

En la Tabla I, se presenta los valores de los factores calculados para ambas normativas antes ya mencionadas y puede observarse la similitud existente entre los valores de  $C_p$  y  $K_c$  para cada nivel de  $\lambda$ . En consecuencia, y como estos factores introducen la influencia de la esbeltez sobre la tensión crítica ( $F_c$ ) al ser multiplicados por la tensión de referencia ( $F_c^*$ ), puede apreciarse también una diferencia despreciable entre los resultados obtenidos para  $F_c;C601$  y  $F_c;EC5$ .

TABLA I: Tensiones críticas según normativa  
INTI-CIRSOC y EUROCODIGO 5

		$\lambda$							
		30	40	50	60	70	80	90	100
Cp		0,971	0,939	0,879	0,780	0,653	0,533	0,436	0,360
Kc		0,976	0,945	0,890	0,789	0,653	0,528	0,428	0,353
Fc*	N/mm <sup>2</sup>	26,6	26,6	26,6	26,6	26,6	26,6	26,6	26,6
Fc; C601	N/mm <sup>2</sup>	25,8	25,0	23,4	20,7	17,4	14,2	11,6	9,6
Fc;EC5	N/mm <sup>2</sup>	26,0	25,1	23,7	21,0	17,4	14,0	11,4	9,4
Fc;C601 /Fc;EC5		0,995	0,993	0,988	0,988	0,999	1,010	1,017	1,020

$\lambda$ : Esbelteces; Cp: Factor de estabilidad lateral del miembro comprimido; Kc: Factor de influencia de esbeltez sobre la capacidad portante; Fc;C601: Tensión crítica según CIRSOC 601; Fc; EC5: Tensión crítica según EUROCODIGO 5

La FIGURA 3, muestra la relación entre los resultados calculados según el procedimiento de diseño para ambas normativas ya citadas, en donde se exhiben en forma conjunta las tensiones críticas Fc;C601 y Fc;EC5 en función de las esbelteces  $\lambda$ .

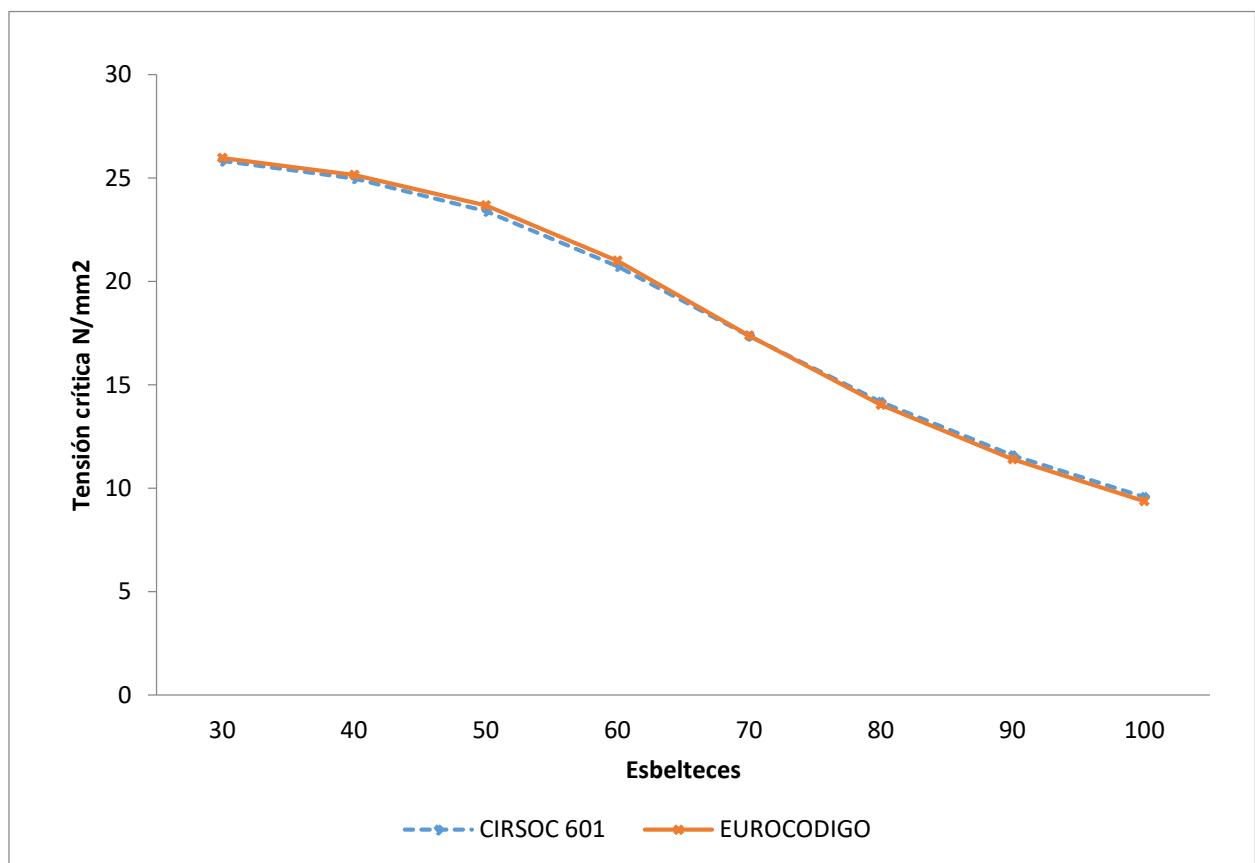


FIGURA 3: Tensiones críticas del INTI-CIRSOC 601 (2016a) y EUROCODIGO 5 (2005)

## Conclusiones

El EUROCÓDIGO 5 (2005) muestra valores de tensiones críticas de pandeo respecto a las determinadas según INTI-CIRSOC (2016a) del orden del 1% mayores para el rango de esbelteces entre  $\lambda=30$  y  $\lambda=70$  y del orden del 2% menores para esbelteces entre  $\lambda>70$  y  $\lambda=100$ .

Los resultados obtenidos por ambos métodos de cálculo dan valores similares y expresan un comportamiento análogo para barras esbeltas comprimidas de madera laminada encolada de *Populus deltoides*. Este análisis se explicita en el trabajo presentado en las Jornadas Investigadores Tecnológicos JIT 2019 Rosario.

Los resultados de la investigación del plan de tesis doctoral impactarán directamente en la confiabilidad que requiere el uso estructural de este material y complementarán de manera significativa el conocimiento existente para el diseño de estructuras de madera laminada encolada

## Agradecimientos

Un agradecimiento al Grupo GEMA y al Ing. Eduardo Torran, por su constante colaboración y asesoramiento técnico; y al Grupo GIDEC por el apoyo y acompañamiento diario en especial Ing. Alfredo Guillaumet, Inga. María Cecilia Filippetti e Ing. Roberto Manavella.

## Referencias

**EN 408+A1 (2012)** Estructuras de madera. Madera aserrada y madera laminada encolada para uso estructural. Determinación de algunas propiedades Físicas y mecánicas. Normalización Española UNE

**Eurocódigo 5. EN 1995-1-1 (2005)**, Proyecto de estructura de madera, Parte 1-1: Reglas generales y reglas para edificación. CEN, Brussels.

**Guillaumet, AA; Filippetti, MC; Manavella, RD; Acuña Rello, L; Piter, JC (2017)** Propiedades resistentes en compresión paralela de la Madera *Populus deltoides* cultivado en el delta del río Paraná. CLEM + CIMAD. Junín. Buenos Aires. Argentina

**INTI CIRSOC (2016a)**. Reglamento Argentino de Estructuras de Madera. Disposiciones generales y requisitos para el diseño y la construcción de estructuras de madera en edificaciones. Buenos Aires, Argentina, disponible en <https://www.inti.gob.ar/cirsoc/pdf/601/CIRSOC601-completo.pdf>.

**IRAM 9660-1 (2006)** Madera laminada encolada estructural, Parte 1: Clases de resistencia y requisitos de fabricación y control. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, Buenos Aires.

**IRAM 9660-2 (2006)** Madera laminada encolada estructural, Parte 2: Métodos de ensayo. Instituto Argentino de Normalización y Certificación, Buenos Aires.

**IRAM 9661 (2006)** Madera laminada encolada estructural. Requisitos de los empalmes por unión dentada. Instituto Argentino de Normalización y Certificación, Buenos Aires.

**IRAM 9662-4 (2015)** Madera laminada encolada estructural, Clasificación visual de las tablas por resistencia. Parte 4: Tablas de álamo 'Australiano 129/60' y 'Stoneville 67' (*Populus deltoides*). Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, Buenos Aires.

# Investigación de Celdas de Combustible de Amoníaco Directo como fuente de Energía Alternativa. Desarrollo de Electrocatalizadores para las Reacciones de Electrodo en Medio Alcalino

Research on Direct Ammonia Fuel Cells as an Alternative Energy Source. Development of a Low Temperature Fuel Cell Prototype

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Emir Esteban Saab**

Energías Alternativas, Tecnología y Desarrollo Sustentable (EnAlTecS), Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), UTN, FRLP Avda. 60 y 124 S/N, Ciudad de Berisso, Pcia. Buenos Aires, Argentina, Tel: +54-221-412-4386, emirsaab@gmail.com.

Director/es:

**Directora: Dra. Ana Castro Luna**

**Co-directores: Dr. Mariano Asteazaran y Dr. German Cespedes**

## Resumen

Las reservas de combustibles fósiles se consumen en cantidades crecientes y existe actualmente una gran preocupación en los gobiernos centrales por el grado de contaminación ambiental alcanzado durante las últimas décadas a nivel mundial. Disponer de energía es una necesidad en la vida moderna y poseerla se convertirá, en los próximos años, en un bien de alto valor en las sociedades desarrolladas. Las celdas de combustible son dispositivos que permiten la conversión directa de la energía química contenida en ciertos compuestos como el hidrógeno, metanol, etanol, amoníaco, en energía eléctrica. Las celdas de combustible alcalinas (AFCs) presentan una eficiencia mucho mayor que las que operan en medio ácido. A diferencia del metanol, etanol y etilenglicol, el amoníaco es un compuesto libre de carbono, por lo que no presenta como producto de reacción CO<sub>2</sub>, esto hace a el amoníaco un combustible ideal para las celdas con cero emisiones. Muchos investigadores ya han denominado al amoníaco como el combustible del futuro. La producción de amoníaco emplea como materia prima N<sub>2</sub> del aire e H<sub>2</sub> mediante un proceso bien conocido, sencillo y de bajo costo, empleando esencialmente el proceso Haber-Bosch. En nuestro país, se produce un excedente de NH<sub>3</sub> de 80.000 ton/año, que mayormente se exporta. Desde el 2005, se han incrementado significativamente las publicaciones científicas con estudios detallados de la oxidación de amoníaco en medio alcalino y recientemente se han reportado potencias picos de 72 mW cm<sup>-2</sup> utilizando una Celda de Combustible Alcalina de Amoníaco Directo (DAAFC). Esta propuesta de tesis pretende realizar aportes significativos en el área de energías alternativas y específicamente en el desarrollo de las DAAFCs. Se plantea como objetivo general desarrollar celdas alcalinas de amoniaco directo como una fuente de energía alternativa que trabaje a baja temperatura empleando membrana sólida intercambiadora de aniones.

En resumen, los objetivos específicos serán:

- Sintetizar y caracterizar física y electroquímicamente electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR).
- Sintetizar y caracterizar física y electroquímicamente electrocatalizadores para la reacción de oxidación de amoníaco (AOR).
- Desarrollar ensambles electrodo-membrana-electrodo (MEAs) con los catalizadores sintetizados en el laboratorio y evaluar física y electroquímicamente dichas MEAs.
- Desarrollar un prototipo de Celda de Combustible Alcalina de Amoníaco Directo (DAAFC).

Palabras claves: celda de combustible    energías alternativas    tecnología del hidrógeno

## **Abstract**

Fossil fuel reserves are consumed in increasing quantities and there is currently a great concern in central governments about the degree of environmental pollution affected during the last decades worldwide. Having energy is a necessity in modern life and possessing it will become, in the coming years, a good of high value in developed societies. Fuel cells are devices that allow the direct conversion of chemical energy contained in certain compounds such as hydrogen, methanol, ethanol, ammonia, into electrical energy. Alkaline fuel cells (AFC) have a much higher efficiency than those operating in an acid medium. Unlike methanol, ethanol and ethylene glycol, ammonia is a carbon-free compound, so it is not presented as a CO<sub>2</sub> reaction product, this makes ammonia an ideal fuel for cells with zero emissions. Many researchers have already described ammonia as the fuel of the future. Ammonia production uses N<sub>2</sub> of the air and H<sub>2</sub> as a raw material through a well-known, simple and low-cost process, specifically using the Haber-Bosch process. In our country, we produce a surplus of NH<sub>3</sub> of 80,000 tons / year, which is mostly exported. Since 2005, scientific publications have been increased with detailed studies of ammonia oxidation in alkaline medium and recently peak powers of 72 mW cm<sup>-2</sup> have been reported using a Direct Ammonia Alkaline Fuel Cell (DAAFC). This thesis proposal aims to make specific contributions in the area of alternative and specific energies in the development of DAAFCs. The general objective is to develop direct ammonia alkaline cells as an alternative energy source that works at a low temperature using anion exchange solid membrane. In summary, the specific objectives will be:

- Synthesize and characterize physically and electrochemically electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR).
- Synthesize and characterize physically and electrochemically electrocatalysts for the reaction of ammonia oxidation (AOR).
- Develop electrode-membrane-electrode (MEAs) assemblies with the catalysts synthesized in the laboratory and evaluate said MEAs physically and electrochemically.
- Develop a prototype of Direct Ammonia Alkaline Fuel Cell (DAAFC).

Keywords: fuel cell    alternative energies    hydrogen technology

## **Introducción**

El objetivo general de la tesis es desarrollar celdas alcalinas de amoníaco directo como una fuente de energía alternativa, que trabaje a baja temperatura empleando membrana sólida intercambiadora de aniones.

Los objetivos específicos son los mencionados anteriormente en el resumen, que para llevarlos a cabo es necesario emplear una serie de métodos y técnicas, las cuales serán mencionadas a continuación:

- Sintetizar electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR)

La actividad catalítica de los materiales a preparar depende fuertemente del método de síntesis a implementar, ya que éste puede controlar el tamaño, forma y composición de los nanopartículas catalíticas.

Se desarrollarán nuevos electrocatalizadores multicomponentes del tipo PtM, AgM y PdM (con M= Cu, Au, Sn, Ni, Mg, etc.) dispersados sobre un soporte conductor de alta área superficial (C, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, óxido de grafeno, etc.) empleando métodos de síntesis que involucran la reducción química de los precursores metálicos para el catalizador en cuestión, empleando agentes surfactante para controlar el tamaño y forma de la nanopartícula y como agente reductor etilenglicol (método poliol), borohidruro de sodio, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a altas temperaturas, etc. [Qaseem 2016, Shao 2016, Park 2015].

En general, la metodología de síntesis química, con agentes reductores, implica la homogeneización en baño de ultrasonido de la mezcla de los precursores metálicos, el soporte conductor y el agente reductor, con variaciones del pH del medio para mejorar el anclaje de los iones metálicos al soporte conductor, un calentamiento a reflujo por el término de al menos 3 h, seguido de una etapa de reposo, aislamiento, lavado del sólido y secado en estufa por 12 h a 60 °C [Chen 2005]. El calentamiento tradicional a reflujo puede reemplazarse por calentamiento asistido por microondas lo que reduce a minutos el proceso de síntesis [Asteazaran 2014].

- Caracterizar física y electroquímicamente los materiales sintetizados para la ORR

### **Caracterización Fisicoquímica**

Por microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) se determinará el tamaño de partícula y distribución de las mismas sobre el soporte. La composición superficial y el estado de oxidación de los diferentes componentes de los catalizadores, así como de los soportes usados, se determinarán por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). La composición volumétrica de las muestras se llevará a cabo por, espectroscopia con energía dispersiva de rayos X (EDX) y la posible formación de aleaciones y el estado cristalino se determinará con el uso de difracción de rayos X en polvos (XRD) [Van Cleve 2016, Asteazaran 2014].

## Caracterización Electroquímica

El comportamiento de los catalizadores sintetizados para la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR) se estudiará utilizando la técnica de Electrodo de Disco Rotante de capa delgada (RDE). Ésta consiste en un disco de carbón vítreo sobre el que se deposita el catalizador sintetizado y se lo cubre con una película de polímero conductor de aniones, de este modo se simulan las condiciones que se tienen en las celdas de combustible. Las determinaciones se realizarán en una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Se empleará como electrodo de trabajo un RDE, como contraelectrodo una lámina de Pt, como electrodo de referencia un electrodo de calomelanos (SCE) y el electrolito será una solución KOH 1 M saturada con N<sub>2</sub>. Se llevarán a cabo técnicas electroquímicas como barrido lineal de potencial, voltamperometría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica, cronoamperometría, entre otras, con el objetivo de determinar la actividad catalítica de los materiales sintetizados. Adicionalmente se estudiará el comportamiento de los catalizadores a tiempos prolongados de operación para determinar los catalizadores óptimo a utilizar en los ensambles MEAs de la celda decombustible de amoniaco directo (DAAFC).

- Sintetizar electrocatalizadores para la reacción de oxidación de amoníaco (AOR)

El método de síntesis utilizado, para obtener catalizadores para la electrooxidación de amoniaco, juega un papel muy importante en la performance de los materiales activos producidos. Las propiedades físicas y químicas del material sintetizado (composición, grado de aleación, tamaño de partícula, estructura superficial, morfología, etc.) dependen fuertemente del método de síntesis empleado.

Se han desarrollado numerosos métodos de síntesis para la preparación de nanopartículas catalíticas, siendo los métodos de reducción química los más empleados; donde los precursores metálicos se dispersan en un solvente adecuado y se reducen con etilenglicol, NaBH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, etc. Normalmente se agrega un agente estabilizante el cual se adsorbe sobre la superficie de la nanopartícula evitando la aglomeración de las partículas. Se sintetizarán electrocatalizadores multicomponente en base Pt y Pd del tipo PtM y PdM con M=Ir, Ni, Pd, SnO<sub>x</sub>, Au, Ru, Rh, por reducción química de las sales de los precursores metálicos para la obtención del catalizador deseado [Silva 2015, Assumpção 2015, Vidal-Iglesias 2007, Matsuoka 2005]. De forma semejante a lo descrito en la síntesis para electrocatalizadores para la ORR, se emplearán métodos de síntesis química tales como poliol con etilenglicol como agente reductor [Lomocso 2008, Tao 2008] o método de microemulsión usando borohidruro de sodio como reductor químico [Ganguli 2010, Boutonnet 2008, Vidal-Iglesias 2007]. En el diseño de los catalizadores para la electrooxidación de amoniaco en medio alcalino se tendrá en cuenta la composición de los catalizadores deseados, la relación atómica más adecuada entre los elementos que conformarán el catalizador, la estructura y tamaño de las nanopartículas, la carga de material activo sobre el soporte conductor, etc. [Silva 2015, Zhong 2013, Endo 2004].

- Caracterizar física y electroquímicamente los materiales sintetizados para la AOR

La performance electrocatalítica de los materiales sintetizados para la AOR se caracterizan normalmente por una serie de parámetros que incluyen la i) Actividad Másica (MA) que es la densidad de corriente normalizada por la masa de electrocatalizador medida a un potencial específico, ii) Actividad Específica (SA) que representa la densidad de corriente normalizada por el Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA) del electrocatalizador. Para la mayoría de los metales nobles, el ECSA puede ser medido por la carga involucrada en la región de adsorción-desorción de hidrógeno usando el valor correspondiente a la carga específica para la adsorción de una monocapa de hidrógeno (por ejemplo, para Pt, Ir, Pd y Rh, suele usarse 210, 218, 212 y 221 μC cm<sup>-2</sup> respectivamente), iii) durabilidad, es decir la habilidad del electrocatalizador a resistir cambios permanentes de la performance en el tiempo [Katayama 2015, Zhong 2013].

Los estudios electroquímicos de los catalizadores para la AOR se llevarán a cabo en una celda convencional de vidrio de tres electrodos, empleando como electrodo de trabajo un electrodo de disco rotante de carbón vítreo sobre el que se depositara el catalizador sintetizado, una chapa de Pt de 1 cm<sup>2</sup> como contraelectrodo y un electrodo de calomelanos sat. (SCE) como electrodo de referencia. Se utilizará como electrolito KOH 1 M y una solución de NH<sub>3</sub> 0,1 M en KOH 1 M. Las mediciones se llevarán a cabo a temperatura ambiente previa desoxigenación con N<sub>2</sub> de la solución electrolítica.

En la determinación de la performance electroquímica se emplearán técnicas de voltamperometría lineal y cíclica, cronoamperometría, espectroscopía de impedancia electroquímica.

La caracterización física se llevará a cabo al igual que en el punto (3) de la metodología empleando microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía con energía dispersiva de rayos X (EDX) y difracción de rayos X en polvos (XRD).

- Desarrollar ensambles electrodo-membrana-electrodo (MEA) con los catalizadores comerciales y con los desarrollados en el laboratorio

La MEA es la parte fundamental de la celda de combustible, está compuesta de dos electrodos, ánodo y cátodo, separados por una membrana conductora de aniones. En el transcurso del desarrollo de la tesis se prepararán MEAs de cinco capas mediante la técnica de Catalyst Coated Membrane (CCM): capa difusora y capa catalítica anódicas, membrana de intercambio aniónica (AEM) y capa catalítica y difusora catódica [Koch S.S. 2003]. La CCM consiste en depositar una capa catalítica (CL) catódica sobre uno de los lados de la AEM. Sobre dicha CL se coloca una la capa difusora de gases (GDL) para facilitar la difusión del O<sub>2</sub> por el electrodo poroso hasta alcanzar, de forma uniforme, los sitios activos de la CL. Sobre el otro lado de la

AEM se realiza de forma similar el depósito de la capa catalítica anódica con su correspondiente capa difusora. Las capas catalíticas están constituidas principalmente por las nanopartículas catalíticas soportadas y el ionómero conductor de aniones. Se preparará la CL con los catalizadores sintetizados en el laboratorio, así como con catalizadores comerciales cuyo comportamiento electrocatalíticas podrá ser utilizado como referencia.

La capa difusora de gases consiste de dos subcapas, una macroporosa (GDL) y una microporosa (MPL). Para la GDL se empleará una tela de carbón de alta conductividad la cual será sometida a un tratamiento para mejorar su hidrofobicidad. Para este tratamiento se sumergirá la tela de carbón en una suspensión de Teflón® y posteriormente se secará la misma en estufa a 80 °C. Esta operación se repetirá hasta lograr una concentración adecuada de Teflón®. Para la MPL se ultrasonicará durante 2 h una mezcla de negro de acetileno, suspensión de Teflón® al 60 %wt y alcohol isopropílico. Esta suspensión será aplicada sobre la tela de carbón hidrofóbica mediante la técnica de doctor-blade en una proporción de 2 mg cm<sup>-2</sup> de negro de acetileno. Como AEM se empleará la membrana comercial desarrollada por Tokuyama Co. (Tokyo, Japón). Para su utilización en la DAAFC se debe primero funcionalizar para que sea capaz de conducir iones OH.

- Evaluar física y electroquímicamente las MEAs en una celda de tres electrodos.

La performance de las MEAs se estudiarán en una celda electroquímica convencional de tres electrodos donde el electrodo de trabajo será una pequeña porción de MEA colocado en un dispositivo especial de Teflón® que ha sido desarrollada en el laboratorio [Asteazaran 2015C]. Esta celda de Teflón® permite estudiar ensambles de pequeñas dimensiones y extrapolar los resultados a ensambles de mayor tamaño. La performance depende de las condiciones de operación: temperatura de trabajo, tipo de oxidante (O<sub>2</sub> o aire), presión de los gases, velocidad de flujo de los reactivos, etc. y de las características de los componentes de la celda: carga del catalizador, procedimiento de fabricación de los electrodos, acondicionamiento de la MEA, conductividad de la membrana, etc. [Cao X. 2012, Carton J.G. 2010].

Se realizará la caracterización electroquímica de las MEAs mediante técnicas tales como barridos lineales de potencial, cronoamperometría, espectroscopia de impedancia electroquímica y la caracterización física se realizará con el auxilio de técnicas tales como microscopía de transmisión electrónica de alta resolución HDTEM, espectroscopia de dispersión de electrones de rayos X (EDS), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), etc., técnicas que ya se mencionaron anteriormente.

- Desarrollar un prototipo de Celda de Combustible de Amoniaco Directo (DAAFC)

Como parte final de la tesis se pondrá a prueba las MEAs desarrolladas en el laboratorio en un prototipo de celdas de combustible alcalina de amoniaco directo. En ésta etapa se utilizarán las partes componentes de una celda de combustible que se dispone en el laboratorio que cumple con las condiciones necesarias para el estudio. Para esta celda se desarrollarán MEAs de 5 cm<sup>2</sup> de área geométrica. Estas MEAs se realizarán con los catalizadores sintetizados en el laboratorio que hayan presentado la mejor performance. Las mediciones se realizarán mediante el auxilio de un potenciómetro Gamry Reference 3000. El cátodo de la celda será alimentado tanto con O<sub>2</sub> de alta pureza como con aire, para evaluar la performance de la celda de combustible en ambas condiciones.

## Resultados

El platino es el catalizador más activo para el proceso de oxidación de amoníaco , sin embargo, es caro y se inactiva fácilmente por la adsorción de nitrógeno. Se han investigado diversos catalizadores mono y bimetálicos. Para hacer que las FC de amoniaco sean comercialmente atractivos, la cantidad de metales preciosos debe reducirse. Esto se puede lograr utilizando electrocatalizadores como nanopartículas dispersas en soportes conductores de alta área de superficie, por ejemplo, negro de carbón.

Hasta el momento, se sintetizaron catalizadores bimetálicos soportados sobre negro de carbón, PtM y PtMRu (M = Co,Cu, Ru, Ni,Ir) trimetálicos utilizando un método de impregnación modificado. Estos materiales sintetizados han sido estudiados como potenciales catalizadores para la electrooxidación de amoniaco.

Técnicas como voltamperometría cíclica (CV), cronoamperometría (CA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se utilizaron para la caracterización electroquímica. Todas las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en una célula de PTFE de tres electrodos. Esta celda electroquímica de PTFE fue diseñada y desarrollada en el marco de la tesis doctoral.

Se utilizaron una gran superficie de Pt y un electrodo de Ag / AgCl como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. Como electrodo de trabajo se usó un carbono vítreo con una capa delgada de catalizador. Se evaluó el comportamiento de los nuevos materiales frente a la electrooxidación de amoniaco. Se utilizó KOH 1 M como electrolito soporte, al que se agregaron cantidades crecientes de NH<sub>4</sub>OH. Los catalizadores sintetizados han demostrado ser muy atractivos como materiales activos para el ánodo de una celda de combustible de amoniaco directo. La adición de cocatalizadores al Pt ha mejorado su comportamiento electrocatalítico hacia la electrooxidación de amoniaco.

Brevemente, el método de síntesis consiste en impregnar polvo de carbón (Vulcan®) con una solución de los precursores metálicos (por ejemplo H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, RuCl<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, IrCl<sub>3</sub>, etc.) a depositar y realizar la reducción con un agente químico adecuado.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando un potenciómetro Gamry Reference 3000®. Debido a alta concentración de álcali con la que se trabaja, se diseñó y construyó en el laboratorio la celda electroquímica de tres electrodos de PTFE antes mencionada. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de disco rotante (RDE) de carbón vítreo ( $0,07 \text{ cm}^2$ ), sobre el que se depositó el electrocatalizador en estudio. Se utilizaron un electrodo de Pt como contra-electrodo y uno de Ag/AgCl como electrodo de referencia ( $E=0,22 \text{ V}$ ).

Para la preparación del electrodo de trabajo, se pulió el carbón vítreo con una suspensión de alúmina y se lavó con agua desionizada. Se utilizó agua ultrapura obtenida de un sistema Milli-Q® en todos los procedimientos experimentales. La tinta catalítica se preparó dispersando 6 mg del polvo del electrocatalizador en agua. La misma se ultrasónico en un baño durante 30 min. Posteriormente, se depositaron 12  $\mu\text{l}$  del dispersado sobre la superficie del RDE y una vez seco se adicionaron 84  $\mu\text{l}$  de solución de Nafion® al 5 % en metanol. Los materiales sintetizados fueron evaluados electroquímicamente para determinar su desempeño. Se empleó como referencia el comportamiento de un catalizador comercial de Pt (E-TEK®).

Para la caracterización electroquímica se utilizaron técnicas CV, CA y EIS. Se utilizó una solución de hidróxido de potasio como electrolito soporte, al que se agregaron cantidades crecientes de una solución concentrada de  $\text{NH}_3$ .

Se realizaron voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  entre -0,05 hasta 1,1 V en KOH 1 M como electrolito soporte y concentraciones de 0,01 - 0,5 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Los electrocatalizadores fueron previamente ciclados en KOH 1 M hasta obtener un perfil estable. Los experimentos crono-amperométricos se llevaron a cabo durante 600 s a  $E= 0,35 \text{ V}$ . En los gráficos las densidades de corriente se normalizaron respecto a la carga de Pt.

Los materiales sintetizados han demostrado un buen desempeño para la electro-oxidación de amoníaco.

## Referencias

Assumpção M.H.M.T., Piasentin R.M., Hammer P., Rodrigo De Souza F.B, Buzzo G.S., Santos M.C.

Asteazaran M, Bengió S, Triaca W.E., Castro Luna A.M. "Methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction" Journal of Appl Electrochemistry 44 (2014), 1271-1278.

Asteazaran M, Bengió S, Triaca W.E., Castro Luna A.M. "Methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction". Journal of Appl Electrochemistry (2014) 44, 1271-1278. doi 10.1007/s10800-014-0748-1.

Asteazaran M. , Cespedes G. , Bengió S. , Moreno M.S. , Triaca W.E. , Castro Luna A.M. "Research on methanol tolerant catalysts for the oxygen reduction reaction". Journal of Applied Electrochemistry (2015). doi 10.1007/s10800-015-0845-9.

Asteazaran M., Cespedes G., Moreno M.S., Bengio S., Castro Luna A.M.. "Searching for Suitable Catalysts for a Passive Direct Methanol Fuel Cell". Cathode Int. J of Hydrogen Energy (2015) doi 10.1016/j.ijhydene.2015.05.134.

Asteazaran M., Cespedes G., Castro Luna A.M. "Investigación de la Actividad Catalítica de Material de Electrodo para Celda de Combustible en Electrodo de Disco Rotante y Electrodo de Difusión de Gases". III Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ2015). Buenos Aires. 2-5 Agosto 2015.

Boutonnet M., Lögdberg S., Svensson E.E. "Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis". Colloid Interface Sci., 2008, 13, 270–286.

Endo K, Nakamura K, Katayama Y, Miura T. "Pt-Me (Me = Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode". Electrochimica Acta 49 (2004) 2503–2509.

Ganguli A.K., Ganguly A., Vaidya S. "Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials". Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 474–485.

Katayama Y, Okanishi T, Muroyama H, Matsui T, Eguchi K. "Electrochemical Oxidation of Ammonia over Rare Earth Oxide Modified Platinum Catalysts". J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 9134–9141. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01710

Lomocso T.L., Baranova E.A. "Electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported bi-metallic PtM (M = Ir, Pd, SnO x ) nanoparticles". Electrochim. Acta, 56 (2011) 8551–8558. Pág. 19 / 20

Matsuoka K, Iriyama Y, Abe T, Matsuoka M, Ogumi Z. "Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane". Journal of Power Sources 150 (2005) 27–31.

Qaseem A, Chen F, Wu X, Johnston R.L. "Pt-free Silver Nanoalloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media". Catal. Sci. Technol., (2016) Accepted Manuscript.

Shao M, Chang Q, Dodelet J, Chenitz R. "Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction". Chem. Rev. (2016) Accepted Manuscript.

Silva J.C.M., da Silva S.G., De Souza R.F.B., Buzzo G.S., Spinacé E.V., Neto A.O., Assumpção M.H.M.T.. "PtAu/C electrocatalysts as anodes for direct ammonia fuel cell". Applied Catalysis A: General 490 (2015) 133–138.

Van Cleve T. "Development of cathodic electrocatalysts for low temperature H<sub>2</sub> fuel cell applications: Improving oxygen reduction activity through the manipulation of size, shape, and composition". Tesis Doctoral (2016) University of Michigan.

Vidal-Iglesias F.J., Solla-Gullon J., Montiel V., Feliu J.M., Aldaz A. "Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(1 0 0) nanoparticles". *Journal of Power Sources* 171 (2007) 448–456.

Zhong C., Hu W.B., Cheng Y.F.. "Recent advances in electrocatalysts for electro-oxidation of ammonia". *Journal of Materials Chemistry A* (2013).

# Oxidación selectiva de glicerol empleando catalizadores de Pt y Pd soportados en zeolitas ZSM-11

## Selective oxidation of Glycerol using Pt and Pd Catalysts supported on ZSM-11 zeolites

Presentación: 22/11/2019

Doctorando: Doctorado en Ingeniería- Mención Materiales

Nombre y Apellido: Eliana Digilio

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ)- UTN- CONICET

edigilio@frc.utn.edu.ar

Director/es:

Nombre y Apellido: Dra. Liliana Pierella

### Resumen

Se sintetizaron zeolitas microporosas del tipo ZSM-11, con estructura MEL, por cristalización hidrotermal. Estos materiales fueron modificados con la incorporación de metales nobles como Au, Pt y Pd, por impregnación en humedad incipiente a 80°C. Luego, se agregó un promotor de Bismuto (1% p/p) por el método de co-impregnación. Por otro lado también, se incorporó Au (2% p/p) por impregnación simultánea, a los catalizadores mono metálicos de Pt y Pd soportados, para evaluar el efecto combinado de estos metales. Despues de esto, se realizaron tratamientos térmicos de desorción y calcinación para remover los restos de sales precursoras. Finalmente, todos los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), área superficial BET, y mediante FTIR con adsorción de piridina para estudiar la fuerza acida de los mismos. Todos los materiales sintetizados y modificados fueron evaluados en la oxidación catalítica de glicerol (GLY). De las distintas alternativas existentes en la revalorización de GLY, nos hemos centrado en la oxidación selectiva en fase líquida, con el fin de obtener productos de mayor valor agregado. En este trabajo se evalúan las zeolitas ZSM-11 mono y bimétálicas en la oxidación selectiva de GLY empleando O<sub>2</sub> puro como oxidante, obteniéndose valores de conversión del orden de 64% mol, con un catalizador mono metálico de Pt-ZSM-11, y una selectividad a Ácido Láctico (LA) del 21% mol. Este resultado mejoró empleando unos catalizadores bimétálicos de Au-Pt-ZSM-11 obteniéndose selectividades a LA del 45 % mol.

Palabras claves: Glicerol, Au, Pt, Pd-ZSM-11, oxidación selectiva.

### Abstract

Microporous zeolites of the type ZSM-11, with MEL structure, were synthesized by hydrothermal crystallization. These materials were modified with the incorporation of noble metals such as Au, Pt and Pd, by impregnation in incipient humidity at 80 ° C. Then, a Bismuth promoter (1% w / w) was added by the co-impregnation method. On the other hand also, Au (2% w / w) was incorporated by simultaneous impregnation, to the supported Pt and Pd mono metal catalysts, to evaluate the combined effect of these metals. After this, heat treatments of desorption and calcination were performed to remove the remains of precursor salts. Finally, all the catalysts were characterized by X-ray Diffraction (DRX), BET surface area, and by FTIR with pyridine adsorption to study their acid strength. All synthesized and modified materials were evaluated in the catalytic oxidation of glycerol (GLY). Of the different alternatives existing in the revaluation of GLY, we have focused on the selective oxidation in liquid phase, in order to obtain products with greater added value. In this work, the mono and bimetallic ZSM-11 zeolites are evaluated in the selective oxidation of GLY using pure O<sub>2</sub> as oxidant, obtaining conversion values of the order of 64% mol, with a mono-metallic catalyst of

Pt-ZSM-11, and a Lactic Acid (LA) selectivity of 21% mol. This result was improved using bimetallic catalysts of Au-Pt-ZSM-11 obtaining selectivities at LA of 45% mol.

Keywords: Glycerol, Au, Pt, Pd-ZSM-11, selective oxidation.

## Introducción

En las últimas décadas, debido al aumento en el precio del barril de petróleo, ha surgido un gran interés en la producción de energía y combustibles a partir de fuentes renovables. Una de ellas resultó de gran interés en el área de la ciencia y tecnología: la producción de Biodiesel a partir de cultivos agropecuarios. Es bien conocido que la producción de Biodiesel genera un 10% en peso de un subproducto llamado Glicerol (GLY), un alcohol con tres grupos hidroxilos (OH-). Esta molécula ha sido agrupada dentro de las “building blocks”, a partir de la cual se pueden obtener productos de mayor valor agregado, de interés en la industria química, cosmética y farmacéutica, entre otras.

Se han planteado diferentes rutas de valorización de GLY, entre las que pueden mencionarse hidrogenólisis a 1,2 o 1,3 propanodiol (Barbelli M. L, et al., 2012), transesterificación a monoglicerídos y diglicerídos (Corma, A, et al., 2005); deshidratación a acroleína (Akiyama, et al., 2009); halogenación a dicloropropanol y oxidación a aldehídos, cetonas y ácidos (Gil, S, et al., 2011).

Para este fin se han desarrollado materiales catalíticos soportados basados en metales nobles como Pt, Pd, Au y de transición como Ni, Cr, Cu los cuales brindan una enorme posibilidad en la obtención de compuestos oxigenados de interés. Existe una gran variedad de soportes estudiados, que van desde óxidos de metales de transición (Dai et al., 2018), carbón activado (Motta. D, et al., 2018) y zeolitas microporosas (Silva et al., 2017) hasta materiales mesoporosos (Tang. Z, et al., 2018). Por lo cual resulta interesante estudiar esta vía de valorización, en la cual el diseño de nuevos materiales se vuelve todo un desafío para lograr el control de la selectividad de la oxidación, obteniéndose así elevados rendimientos a productos de interés.

De las distintas alternativas existentes nos hemos centrado en la oxidación catalítica de GLY con el fin de obtener productos de mayor valor agregado, como Dihidroxiacetona (DHA), Gliceraldehido (GLA), Ácido Glicólico (GLIC), Ácido Glicérico (GA), Ácido Láctico (LA), habiéndose detectado otros productos de sobre oxidación como Ácido Acético (AA) y Fórmico (FA).

El ácido láctico (LA) es un compuesto de gran interés, usado ampliamente en la industria de alimentos, cosmética y farmacéutica. En particular, el ácido poliláctico tiene el potencial de reemplazar los plásticos de tereftalato de polietileno (PET) gracias a su biodegradabilidad y biocompatibilidad

Se estima que la demanda mundial de LA alcanzará los 600 kt en 2020. Actualmente, LA se produce por fermentación de carbohidratos, proceso que requiere mucho tiempo e implica pasos de separación complejos. Debido a esto, la transformación química del GLY a LA está llamando la atención de la comunidad científica, y tecnológica (Dusselier, et al., 2013),(John, R. P. et al., 2007).

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de GLY, empleando O<sub>2</sub> puro como oxidante, en condiciones leves, estudiando el efecto de los diferentes metales Au, Pt y Pd, soportados sobre zeolitas microporosas de tipo ZSM-11.

## Experimental

### *Síntesis y modificación de materiales.*

Las Zeolitas microporosas del tipo ZSM-11 han sido sintetizadas en nuestro laboratorio, mediante tratamiento hidrotérmico a 140° C en un reactor autoclave recubierto con camisa de teflón, empleando como agente director de estructura el hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) (Chu P. & Corporation., 2009).

El gel de síntesis fue extraído del reactor, lavado con agua destilada hasta pH neutro y secado, luego, a 100 °C durante 24 h. Para eliminar el agente director de estructura, se somete al material a un tratamiento térmico de desorción en corriente de N<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 500° C. Posteriormente se procede a calcinar en aire (500°C) durante 8 h, para obtener el material en la forma Na-ZSM-11.

La forma NH<sub>4</sub>-ZSM-11 se obtiene mediante un intercambio iónico de la Na-zeolita con solución cloruro de amonio (1M) a 80° C, durante 40 h. Finalmente, para obtener la forma H-ZSM-11 se procedió a realizar nuevamente el tratamiento térmico (desorción – calcinación) antes mencionado a la zeolita en su forma NH<sub>4</sub>-ZSM-11.

El material sintetizado, en su forma NH<sub>4</sub>-ZSM-11, fue modificado con la incorporación de metales, como Pt y Pd (2% p/p). El procedimiento fue llevado a cabo mediante impregnación en humedad incipiente a 80° C, en un evaporador rotatorio, empleando Cloruro de Platino (IV) y Acetato de Paladio (II) como sales precursoras, respectivamente. Finalmente se llevaron a cabo los tratamientos térmicos de desorción en corriente de N<sub>2</sub> y calcinación a 500° C, por 8h.

También se procedió a incorporar un promotor de Bismuto (1% p/p) a los catalizadores de Pt y Pd por coimpregnación, en las mismas condiciones ya mencionadas.

Se ha reportado que el Bismuto sería un buen promotor para estos materiales, ya que orienta la reacción hacia la oxidación del grupo alcohólico secundario, facilitando así, la formación de DHA. Esto podría deberse a modificación de ciertas propiedades geométricas de las partículas, o también al bloqueo de ciertos sitios activos en el catalizador, obteniéndose así el producto deseado (Motta, et al., 2018).

A su vez, se prepararon catalizadores bimetálicos de Au-Pt/ZSM-11 y Au-Pd/ ZSM-11, por impregnación simultánea, con un 2% p/p de cada metal. Se empleó Acido cloro áurico como sal precursora y se siguió el mismo procedimiento descripto anteriormente.

#### *Caracterización de materiales.*

Las zeolitas ZSM-11 sintetizadas y modificadas, fueron caracterizadas por diferentes técnicas descriptas a continuación.

Difracción de rayos X (DRX) para corroborar estructura cristalina de los materiales, en un difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación K $\alpha$  de Cu, de longitud de onda 0,15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre 20= 2-60°, a intervalos de 0,1° y velocidad de 2° por min.

Análisis de infrarrojo (FTIR) en un espectrómetro JASCO 5300, para determinar estructura, se prepararon pastillas al 0.05 % de zeolita en KBr, efectuando el análisis en la región de vibración de la red zeolítica (FTIR de fondo), entre 400-1800 cm<sup>-1</sup>. Con el fin de evaluar la fuerza acida de los materiales, (sitios ácidos de Lewis y Brönsted), se adsorbió piridina (3 Torr) a temperatura ambiente durante 12 h, luego se desorbió durante una hora a diferentes temperaturas (250, 300 y 400° C) a 10–4 Torr. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una celda termostatizada con ventanas de CaF<sub>2</sub> conectadas a una línea de vacío. La cantidad de sitios ácidos de Brönsted y Lewis se cuantificaron utilizando los datos de la literatura de los coeficientes de extinción molar integrados (Emeis C. A et al., 1993).

Determinación de Área Superficial por método BET llevada a cabo usando un equipo Micromeritics ASAP 2000 con absorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Se evalúa el área expuesta de los catalizadores, antes y después de los tratamientos y modificaciones realizadas sobre estos.

Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) en un equipo Varian 715ES. Se determina la relación molar Si/Al que conforman la estructura cristalina de las muestras, además del porcentaje de metal efectivamente incorporado en la zeolita.

#### *Experimentos catalíticos.*

Los materiales previamente sintetizados y modificados, fueron evaluados en la oxidación catalítica de glicerol (GLY) en fase liquida. El sistema de reacción consistió de un reactor de vidrio de tres bocas (50 ml de capacidad) conectado a un condensador de reflujo, para evitar la posible evaporación de productos de reacción. El reactor se sumerge en un baño calefactor, para mantener la temperatura de reacción constante (70° C) durante todo el experimento (4 h). Se deja circular oxígeno puro, con un flujo de 100 ml/min en el seno del líquido. Finalmente, se agrega una base como NaOH, para generar el medio básico necesario, NaOH/GLY = 2.

La identificación de productos de reacción se llevó a cabo por Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC), en un equipo Jasco UV-975/ PU-980, empleando una columna Aminex HPX - 87H a 50° C, detector UV (210) e Índice de Refracción acoplados en serie. La fase móvil empleada fue solución de ácido sulfúrico (5 mM) con flujo de 0.6 ml/min. La cuantificación de productos detectados se realizó mediante curvas de calibración empleando estándares puros.

## Resultados

#### *Caracterización de los catalizadores.*

Los materiales sintetizados y modificados fueron caracterizados por diferentes técnicas. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales empleados en este trabajo. El área superficial de los catalizadores es acorde a los valores que presentan las zeolitas del tipo ZSM-11.

Por XRD e IR (en zona de huella dactilar) se observó que la cristalinidad de los materiales no resultó afectada por la incorporación de metales, ni por los tratamientos térmicos posteriores efectuados sobre los mismos. Por ICP se determinó el contenido de metal incorporado efectivamente en la matriz, estos valores fueron acorde a los teóricos calculados.

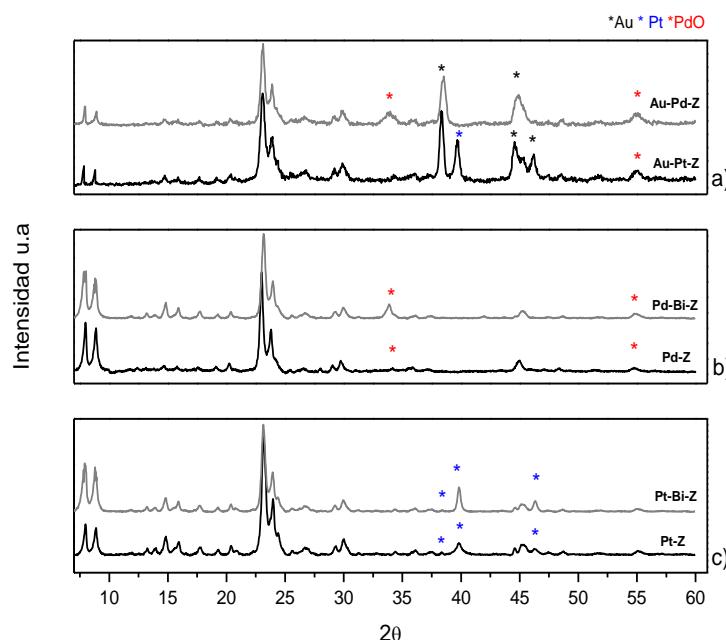
Por análisis de infrarrojo con adsorción de piridina, se determinó la fuerza acida de estos materiales, como acidez de Lewis y de Bronsted, además de sitios ácidos totales (B+L). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1 como relación de sitios ácidos de Bronsted/ Lewis (B/L). Cabe mencionar que el número de sitios ácidos totales de los catalizadores mono metálicos de Pt y Pd soportados sobre ZSM-11, aumentó después de la incorporación de Bi. Este efecto también se observa luego de la incorporación de Au a los catalizadores mono metálicos, debiéndose esto a un aumento mayoritario de los sitios de Lewis.

En la figura 1 se presentan los difractogramas correspondientes a la zeolita ZSM-11 modificadas con metales, donde se pueden observar las señales características de la matriz con estructura MEL (20= 7-8° y 20=21 y 22°). Se presentan las señales características de los catalizadores mono metálicos (Pt, Pd / ZSM-11) y los mismos después de la

incorporación de un promotor de Bi. Se presentan también, los catalizadores bimetálicos de Au-Pt y Au-Pd /ZSM-11. Pudo observarse la presencia de especies de los metales incorporados a la estructura (señales características de Au<sub>0</sub>, Pt<sub>0</sub> y PdO) en las respectivas muestras.

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Metal (% p/p)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Cristalinidad Relativa (%)	Sitios ácidos (B/L)
	ICP	BET	XRD	FTIR
Pt-ZSM-11	1.8	383	>98	4.84
Pd-ZSM-11	1.7	370	>97	3.95
Pt-Bi-ZSM-11	1.7 - 0.88	379	>97	3.19
Pd-Bi-ZSM-11	1.7 - 0.91	367	>98	3.12
Au-Pt-ZSM-11	1.8 - 1.6	378	>96	4.12
Au-Pd-ZSM-11	1.7 - 1.7	382	>96	3.93



**Figura 1.** Difractograma de las zeolitas modificadas por incorporación de metales a) zeolitas bimetálicas Au-Pt y Au-Pd/ ZSM-11, b) Pd y Pd-Bi/ ZSM-11, c) Pt y Pt-Bi/ ZSM-11.

#### Actividad catalítica.

Se evaluó la actividad catalítica de los materiales sintetizados y modificados con metales nobles como Au, y metales de transición como Pt y Pd, en la oxidación selectiva de GLY, en condiciones leves. En la tabla 2 se muestran los valores de conversión de GLY (% mol) y selectividad (% mol) a los distintos productos detectados en las siguientes condiciones: solución acuosa de GLY 0.25 M, a temperatura de 70° C, 100 ml/ min de O<sub>2</sub>, relación molar NaOH/GLY= 2, durante 4 horas).

En primer lugar, cabe destacar, que los resultados obtenidos con catalizadores monometálicos de Pt-ZSM-11 y Pd-ZSM-11 sin la presencia de una base en el medio de reacción, arrojaron valores muy bajos de conversión de GLY entre 10 y 17 % mol (no presentados en tabla 3). Este comportamiento puede atribuirse a que el oxidante (O<sub>2</sub> puro) necesita de los OH- aportados por la base, para producir la deshidrogenación. Este es el primer paso en la reacción de oxidación pudiendo generarse DHA y/o GLA, productos de oxidación primaria. Debido a esto, numerosos estudios han destacado el rol indirecto del O<sub>2</sub> en reacciones de oxidación de alcoholes. Durante la activación del O<sub>2</sub> comienza a producirse H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el medio de reacción, favoreciendo el rompimiento de enlaces C-C, obteniéndose así, ácidos orgánicos (Brushan N. Zope et al. 2010)

La conversión de GLY, empleando Pt-ZSM-11, fue del 64% mol, en las condiciones ya mencionadas detectándose los siguientes productos de reacción: GLA, GA, LA y AA, entre otros. El LA es uno de los productos de mayor interés, obtenido aquí, directamente desde el GLY y en condiciones suaves de reacción, siendo muy interesante y prometedor este resultado. Cabe mencionar aquí, que este material es el que mayor relación de sitios ácidos presenta ( $B/L = 4.84$ ).

Por otro lado, es bien sabido que el Bi puede actuar como un promotor en estos catalizadores, bloqueando ciertos sitios activos del metal, facilitando así, la formación de productos de oxidación primaria como GLA. Mencionamos aquí, que no se ha detectado DHA entre los productos de reacción, posiblemente debido a su dificultad para desorberse desde los sitios activos hacia la superficie del catalizador, y continuaría reaccionando a los productos detectados.

Con la incorporación de Bi al catalizador de Pt-ZSM-11 se mantuvieron valores de conversión de GLY en ~60 % mol y la selectividad a productos también fue similar. Sin embargo, resulta interesante destacar que, al incorporar Bi, no se obtuvo AA, un compuesto de sobreoxidación del LA. Esto podría deberse a un efecto atenuante del Bi sobre el poder oxidante del Pt (Motta et al., 2018).

Los catalizadores de Pd-ZSM-11 y Pd-Bi-ZSM-11 resultaron en conversiones menores de GLY (38 % y 20 % mol respectivamente), con la obtención de GA como producto mayoritario (74 y 95% mol, respectivamente). Este producto resulta de interés para la industria cosmética (Johnston, et al., 2002).

Evaluando los catalizadores bimétálicos, Au-Pt-ZSM-11 y Au-Pd-ZSM-11, se obtuvieron mejores resultados con respecto a los catalizadores mono metálicos de Pt y Pd. Si bien los valores de conversión de GLY fueron menores, que sus respectivos monometálicos, se produjo un incremento considerable en la selectividad a LA, que resultó en 44.57 % mol para el Au-Pt-ZSM-11, y 26.90 % mol para el Au-Pd-ZSM-11, con muy baja selectividad a AA (~1%), en ambos casos. Estos resultados podrían deberse a un efecto sinérgico entre estos metales Au-Pt y Au-Pd y a la relación de sitios ácidos B/L (ver Tabla 1). Han sido reportados diversos estudios empleando catalizadores de Au soportados, que resultaron muy específicos, estables frente a una posible lixiviación y resistentes a la sobre oxidación por O<sub>2</sub> (Mallat & Baiker, 2004) (Prati & Rossi, 1998), confirmando los resultados obtenidos.

**Tabla 2.** Actividad catalítica de los materiales en la oxidación de glicerol

Catalizador	GLY	GLA	GLIC	GA	LA	AA
Pt-ZSM-11	63.48	23.67	-	33.98	21.11	7.74
Pt-Bi-ZSM-11	59.98	17.94	-	29.96	14.13	-
Pd-ZSM-11	38.02	1.18	0.83	74.00	-	-
Pd-Bi-ZSM-11	20.91	2.63	-	95.07	-	-
Au-Pt-ZSM-11	32.15	21.45	-	30.13	44.57	1.17
Au-Pd-ZSM-11	25.13	21.55	-	31.24	26.90	0.42

### Conclusiones.

Se han sintetizado catalizadores del tipo zeolíticos, con estructura MEL, con posterior incorporación de metales nobles como Au, Pt y Pd, en un 2% p/p, con elevados porcentajes de cristalinidad y pureza. Estos materiales fueron evaluados en la oxidación selectiva de GLY en medio básico (NaOH), empleando O<sub>2</sub> puro como oxidante, a 70°C y durante 4h de reacción.

Evaluando los resultados obtenidos, podemos decir que el catalizador monometálico de Pt-ZSM-11 generó la mayor conversión de GLY (~64% mol) después de 4 h de reacción. Los productos de mayor interés detectados, fueron LA y GA (21.11 y 33.98 % mol, respectivamente). Estos resultados mejoraron al emplear un catalizador bimetálico de Au-Pt-ZSM-11, con selectividades cercanas al 45% mol de LA.

A su vez, empleando un catalizador de Pd-ZSM-11, este resultó muy selectivo a GA, obteniéndose un 74% mol. Luego de la incorporación de un promotor, se logró mejorar la selectividad, alcanzando un 95% mol de GA con Pd-Bi-ZSM-11, demostrando así, el efecto del Bi.

### Referencias

- Akiyam, M., Sato, S., Takahashi, R., Inui, K., & Yokota, M. (2009). Applied Catalysis A : General Dehydration - hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure, 371, 60–66.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.029>

Barbelli, M. L., Santori, G. F., & Nichio, N. N. (2012). Bioresource Technology Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to bio-propylene glycol over Pt – Sn catalysts. *Bioresource Technology*, 111, 500–503.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.053>

Chu, P., & Corporation, M. O. (2009). United States Patent Office. *Journal of the American Society for Naval Engineers*, 39(4), 620–622.

Corma, A., Bee, S., Hamid, A., Iborra, S., & Velty, A. (2005). Lewis and Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 340–347.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.06.023>

Dai, J., Xiao, X., Duan, S., Liu, J., He, J., Lei, J., & Wang, L. (2018). Synthesis of novel microporous nanocomposites of ZIF-8 on multiwalled carbon nanotubes for adsorptive removing benzoic acid from water. *Chemical Engineering Journal*, 331(August 2017), 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.090>

Dusselier, M., Van Wouwe, P., Dewaele, A., Makshina, E., & Sels, B. F. (2013). Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: The role of chemocatalysis. *Energy and Environmental Science*, 6(6), 1415–1442.  
<https://doi.org/10.1039/C3EE00069A>

Emeis, C. A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* 141, 347–354.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>

Gil, S., Marchena, M., Sánchez-silva, L., Romero, A., & Sánchez, P. (2011). Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal*, 178, 423–435. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.048>

John, R. P., Nampoothiri, K. M., & Pandey, A. (2007). Fermentative production of lactic acid from biomass: An overview on process developments and future perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74(3), 524–534. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0779-6>

Johnston, P., Griffin, K., McMorn, P., Hutchings, G. J., & Carrettin, S. (2002). Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. *Chemical Communications*, (7), 696–697.  
<https://doi.org/10.1039/B201112N>

Mallat, T., & Baiker, A. (2004). Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts. *Chemical Reviews*, 104(6), 3037–3058. <https://doi.org/10.1021/cr0200116>

Motta, D., Sanchez, F. J., Dimitratos, N., Villa, A., & Prati, L. (2018). An investigation on AuPt and AuPt-Bi on granular carbon as catalysts for the oxidation of glycerol under continuous flow conditions. *Catalysis Today*, 308, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.012>

Prati, L., & Rossi, M. (1998). Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols. *Journal of Catalysis*, 176(2), 552–560. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2078>

Silva, T. Q., Maurício, B., Santiago, A. A. C., Santana, D. O., Cruz, F. T., Andrade, H. M. C., & Mascarenhas, A. J. S. (2017). Gas phase glycerol oxidative dehydration over bifunctional V / H-zeolite catalysts with different zeolite topologies. *Catalysis Today*, 289, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.011>

Tang, Z., Fiorilli, S., Heeres, H. J., Pescarmona, P. P., & Accepted, J. (2018). Multifunctional heterogeneous catalysts for the selective conversion of glycerol into methyl lactate.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02277>

# Compositos de Bioplástico y Fibras Celulósicas como Reemplazo de Tableros Fabricados con Resinas Sintéticas

## Composites of Bioplastic and Cellulosic Fibers as a Replacement for Boards Made with Synthetic Resins

Presentación: 25/10/2019

Doctorando:

**Ing. Natalia Edith Suárez**

Mención: Materiales (UTN-FRLP)

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)

[suareznataliae@gmail.com](mailto:suareznataliae@gmail.com) / [nsuarez@fiq.unl.edu.ar](mailto:nsuarez@fiq.unl.edu.ar)

Director:

**Dr. Alberto Julio Marchi**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)

Co-Directora:

**Dra. Laura Battaglia**

Centro de Investigaciones de Métodos Computacionales (CIMEC)

### Resumen

El objetivo general de esta tesis de doctorado es desarrollar materiales compuestos WBPC (Wood Bio-Plastic Composite), a partir de la mezcla de uno o más biopolímeros (matrix), fibras celulósicas (refuerzo) y aditivos o mejoradores químicos (agentes entrecruzantes, ignífugos, protectores de radiación UV, pigmentos, agentes antimicrobianos, etc.). Al presente, se han obtenido biocompositos con una matriz de proteína de soja entrecruzada con glutaraldehído y reforzada con aserrín de madera de eucalipto, empleando moldeo por termocompresión. Los mismos presentan propiedades físicas y mecánicas que cumplen con especificaciones de productos comerciales de similares características y un buen acabado superficial. El agregado de aserrín y de agente entrecruzante a la matriz bioplástica aumenta la rigidez, la dureza y el módulo de ruptura de estos WBPCs, así como su resistencia a la degradación por la acción del medio ambiente. Además, luego de 24 h de inmersión en agua, los WBPCs preparados pueden recuperar prácticamente sus dimensiones originales luego del secado en estufa a 105 °C. Como trabajo futuro se planea obtener probetas de WBPCs con una matriz mixta de bioplásticos, a partir de proteína de soja y quitosano y, además, modelar con herramientas de simulación numérica el comportamiento en flexión de estos materiales.

Palabras claves: biocompósito, bioplástico, proteína de soja, fibras celulósicas, termocompresión.

### Abstract

The general objective of this doctoral thesis is to develop WBPC (Wood Bio-Plastic Composite) composite materials, from the mixture of one or more biopolymers (matrix), cellulosic fibers (reinforcement) and chemical additives (crosslinking agents, flame retardants, UV radiation protectors, pigments, antimicrobialagents, etc.). At the time being, WBPCs made of soy protein crosslinked with glutaraldehyde and reinforced with sawdust have been obtained by thermocompression. These biocomposites have physical and mechanical properties that meet commercial product specifications and also good surface finish. The addition of sawdust and crosslinking agent to the bioplastic matrix increases the stiffness, hardness and modulus of rupture of these WBPCs, as well as their resistance to degradation by the action of the environment. In addition, after 24 hours of immersion in water; the

prepared WBPCs can practically recover their original dimensions by drying them in an oven at 105°C. As future work, it is planned to obtain WBPC specimens with a mixed matrix of bioplastics, specifically, soybean protein and chitosan, and, to model the flexural behavior of these materials with numerical simulation tools.

Keywords: biocomposite, bioplastic, soy protein, cellulosic fibers, thermocompression.

## Introducción

En la actualidad, se puede encontrar una gran variedad de materiales compuestos producidos a partir de diversas matrices poliméricas, generalmente derivadas del petróleo, a las que se les agrega un material de refuerzo como, por ejemplo, fibras de vidrio, de carbón u otros materiales sintéticos. El elevado costo de producción de estos materiales, provenientes de fuentes no renovables, hace necesario encontrar materias primas alternativas. Precisamente, en otros tipos de materiales compuestos más amigables con el medio ambiente (Netravali y Chabba, 2003), también denominados biocompositos (Mitra, 2014), se utilizan fibras obtenidas a partir de recursos renovables como, por ejemplo, la madera. El empleo de ésta como material de refuerzo reduce el costo total de los materiales compuestos en comparación a los basados en fibras sintéticas.

La madera, generalmente en forma de aserrín o finos, se emplea en combinación con polímeros termoplásticos como, por ejemplo, PE, PP, PET, PVC (virgen o reciclado) bajo condiciones controladas de calor y presión. De esta manera, se obtienen los denominados WPCs (Wood Plastic Composites), a los cuales es necesario añadir aditivos para mejorar la adhesión entre este tipo de fibras hidrofílicas y la matriz hidrófoba (Schwarzkopf y Burnard, 2016; Rahman et al., 2013; Selke y Wichman, 2004). Los WPCs son una mezcla homogénea de material sintético y de material biobasado en íntimo contacto, por lo que son difíciles de reciclar. La encapsulación de la madera por parte de la matriz de polímero no biodegradable conduce a que estos materiales compuestos, en su conjunto, tampoco lo sean (Chan et al., 2017).

La madera también se emplea en combinación con polímeros termoestables para obtener compositos como la madera terciada o contrachapado (PlywoodTM), los tableros de partículas o aglomerados ("particleboard"), los tableros de virutas orientadas (OSB), el cartón de madera ("hard-board") y el MDF ("medium-density fiberboard") (Stark et al., 2010). En estos casos, se utilizan resinas de fenol-formaldehído o urea-formaldehído como adhesivos o agentes de cohesión y para aumentar la resistencia a la humedad. A este respecto, es importante tener en cuenta que hoy en día se recomienda evitar el uso de formaldehído, por considerarlo un compuesto de alta toxicidad y con propiedades cancerígenas (American Cancer Society, 2014). Además, el origen de las resinas mencionadas anteriormente sigue siendo de derivados del petróleo. Esto implica no solo el uso de un recurso natural no renovable, sino que también se contribuye a la profundización de la contaminación ambiental generada durante la disposición final de estos plásticos debido a su muy baja biodegradabilidad. Los usos más comunes de estos materiales compuestos son en revestimientos, paneles divisorios y amoblamientos.

Una variante son los ecomateriales formados por biopolímeros y fibras naturales. Estos presentan ventajas medioambientales y ecológicas respecto de los composites convencionales, ya que tanto la matriz como el refuerzo se obtienen a partir de recursos renovables y son biodegradables, lo que facilita su disposición al finalizar su vida útil (Mitra, 2014; Bogoeva-Gaceva et al., 2007). Existe una gran variedad de matrices biodegradables, tanto naturales como sintéticas, entre las que se pueden mencionar PLA (ácido poliláctico), PHA (polihidroxialcanoatos), almidón termoplástico, etc. La mayoría de estos polímeros se degrada a través de reacciones enzimáticas cuando se someten a un ambiente de compost, y otros por ataque bacterial o microbiano en ambientes húmedos (Netravali and Chabba, 2003). Al respecto, resultan de particular interés los ecomateriales basados en fibra de madera, también conocidos como WBPCs (Wood Bio-Plastic Composites).

Un factor que hace aún más atractivo el empleo de estos biocompositos es que se pueden obtener a partir de residuos o subproductos de bajo valor comercial de algunas actividades económicas o industrias regionales. En este sentido, se está estudiando la producción de WBPCs a partir de aserrín y excedentes de harina de soja, provenientes de las industrias maderera y aceitera, respectivamente, de la región del litoral. Un material alternativo es el quitosano, el cual se obtiene del exoesqueleto de los crustáceos marinos cuyos descartes representan un residuo de la industria pesquera en la zona costera.

La harina de soja es un subproducto de la extracción del aceite de soja, de la cual se puede obtener aislado de proteína de soja (SPI, *soy protein isolate*). De acuerdo con Song et al. (2011) el SPI presenta una buena biodegradabilidad, biocompatibilidad y procesabilidad por lo que resulta un buen candidato para reemplazar a los polímeros sintéticos. Sin embargo, sus propiedades mecánicas y su resistencia al agua deben ser mejoradas: el entrecruzamiento es una de las formas propuestas para lograr estas mejoras. Entre los entrecruzantes más utilizados se hallan los dialdehídos (Bai and Liu X, 2017; Wong and Jameson, 2012). En particular, el glutaraldehído (GTA) es empleado como entrecruzante de SPI ya sea para formar adhesivos mejorados (Wang et al. 2006) o

*packaging* biodegradable (Park et al. 2000). También es ampliamente conocido para entrecruzar quitosano [Li et al, 2013; Kildeeva et al, 2009], por lo que la propuesta de una matriz mixta de SPI y quitosano resulta atractiva ya que, ambos cuentan con grupos amino en su estructura química, los cuales se pueden entrecruzar con el mismo agente reticulante.

Tanto un mercado de materiales compuestos en franca expansión, con productos en su mayoría de importación, como la amplia disponibilidad de materiales provenientes de recursos renovables a muy bajo costo, contribuyen favorablemente al desarrollo de un producto como el que se propone en este trabajo. En resumen, la propuesta es utilizar proteína de soja, quitosano, un agente entrecruzante y aserrín de madera (A), en diferentes proporciones, para obtener un biocompósito constituido por una matriz de uno o más bioplásticos entrecruzados y fibras de material celulósico conformado por termocompresión. En una fase final, en base a los resultados experimentales obtenidos con los prototipos de WBPCs desarrollados, se propone llevar a cabo el modelado empleando MEF (Método de los Elementos Finitos) para así simular y predecir el comportamiento de estos materiales cuando son sometidos a diferentes esfuerzos y sus posibles aplicaciones. La producción de estos WPCs conduciría a un aumento importante en el valor agregado de las materias primas, que son residuos o subproductos de muy bajo valor de las industrias aceitera, pesquera y maderera, y solucionaría, al menos en parte, los problemas ambientales y económicos generados por el excedente de estos residuos o subproductos.

## Actividades desarrolladas al presente

### Actividad 1: Obtención de aislado de proteína de soja.

Se realizó la extracción y desnaturización de la proteína de la harina de soja siguiendo el procedimiento propuesto por L'hocine et al. (2006). La proteína se extrajo de la harina de soja con solución acuosa de NaOH a 60°C y, posteriormente, se agregó HCl(dis) hasta alcanzar el punto isoeléctrico de las proteínas de manera de lograr su precipitación. La separación de las mismas de la fase acuosa se llevó a cabo a temperaturas bajo cero.

### Actividad 2: Obtención de biocompositos con matriz de bioplástico y fibras de aserrín (WBPCs) por moldeo por termocompresión.

Los WBPCs se prepararon utilizando una prensa hidráulica calefaccionada, manteniendo una presión de 70 bar a 100°C y 120°C, entre 30 y 60 minutos. En ambos casos, la temperatura final se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 2,5 °C/min. Las probetas se prepararon con distintas relaciones matriz/fibras (SPI/A) entre 20/80 y 65/35, y variando la relación de reactivo entrecruzante a proteína de soja (GTA/SPI) en el rango 0-1 g GTA/g de SPI.

### Actividad 3: Caracterización de los WBPCs.

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante ensayos de flexión, dureza, y absorción e hinchamiento en agua según norma internacional ASTM D1037-99 y se compararon con especificaciones técnicas de productos comerciales como el MDF. El estudio de la compatibilidad y cohesión entre la matriz y las fibras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Por último, se expusieron a condiciones medioambientales para evaluar su comportamiento frente a factores como humedad ambiente, lluvia, exposición a rayos UV y ataque biológico.

## Resultados actuales

La temperatura resultó un parámetro fundamental para obtener WBPCs con un buen acabado superficial y propiedades físicas y mecánicas que cumplen con especificaciones de productos comerciales. El uso combinado de GTA y alta temperatura (120 °C) permite obtener WBPCs con mayor dureza y rigidez que en muestras sin entrecruzante y preparadas a menor temperatura de curado.

Los WBPCs con las mejores propiedades mecánicas (Tabla 1) se obtuvieron para GTA/SPI=0,375 con SPI/A=20/80 y 35/65. Si bien estos biocompositos presentaron un módulo de ruptura (MOR) un 15-20% inferior al mínimo requerido para tableros MDF, cumplen con los requisitos de densidad, dureza (H) y módulo de elasticidad (MOE). El mínimo requerido para el MOR se podría alcanzar variando la temperatura y el tiempo de prensado para controlar el grado de entrecruzamiento de las proteínas.

Para SPI/A= 20/80 y distintas relaciones GTA/SPI, se observó que tanto la dureza (H) como el módulo de elasticidad (MOE), alcanzaron sus valores máximos para relaciones GTA/SPI= 0,1875-0,375. A partir de GTA/SPI=0,5, tanto H como MOE decrecieron de forma importante (resultados no mostrados). Una posibilidad para explicar la disminución de estas propiedades es que el exceso de entrecruzante, que no reacciona con los grupos amino de las proteínas, se comporta como un plastificante impidiendo la interacción entre las moléculas de proteínas. Otra posibilidad es que, debido la alta concentración de agente entrecruzante, sólo uno de los grupos carbonilo de las moléculas de GTA reaccione con los grupos amino de las proteínas saturando estos. De esta manera,

se inhibiría la posibilidad de conectar las cadenas de proteína unas con otras a través del otro grupo carbonilo del GTA, generándose así cadenas ramificadas en lugar de una red entrecruzada. En base a estos resultados, se concluye que una alta carga de fibras y un porcentaje intermedio de entrecruzante contribuyen a alcanzar un grado de interacción matriz-fibra de refuerzo y de entrecruzamiento proteína-GTA óptimos, obteniéndose así los máximos valores de H y MOE en estos WBPCs.

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas de los WBPCs (Wood Bio-Plastic Composites) preparados por termocompresión a 70 bar y 120°C durante 30 min.

SPI/A	20/80		35/65		50/50		65/35	
GTA/SPI	0	0,375	0	0,375	0	0,375	0	0,375
Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	890±6	930±11	860±16	940±2	870±23	990±14	940±23	950±23
H <sup>a</sup> [N]	3072±72	5720±330	2331±173	3985±710	1384±180	2664±108	1287±140	1647±114
MOE <sup>b</sup> [N/mm <sup>2</sup> ]	2059±187	2552±162	1865±139	2473±170	1588±129	2315±123	1653±150	1640±76
MOR <sup>c</sup> [N/mm <sup>2</sup> ]	21,0±0,6	18,3±1,0	20,5±0,8	19,3±0,9	15,1±1,2	14,1±1,2	17,3±0,7	13,9±0,5

<sup>a</sup>Dureza Janka, <sup>b</sup>Módulo de elasticidad y <sup>c</sup>Módulo de ruptura ASTM D1037-99.

Se observó por SEM que en ausencia de entrecruzante, la matriz tiene una textura heterogénea, formada por agregados de proteína y huecos entre estos (Fig. 1.A). Al adicionar GTA se observó una formación más continua y con menor número de huecos en la matriz de bioplástico, probablemente como resultado del mayor entrecruzamiento entre las cadenas de proteína a través de las moléculas de GTA (Fig. 1.B). Esto está en acuerdo con la mayor dureza y la mayor rigidez observadas para GTA/P=0,375 respecto de la muestra sin GTA.

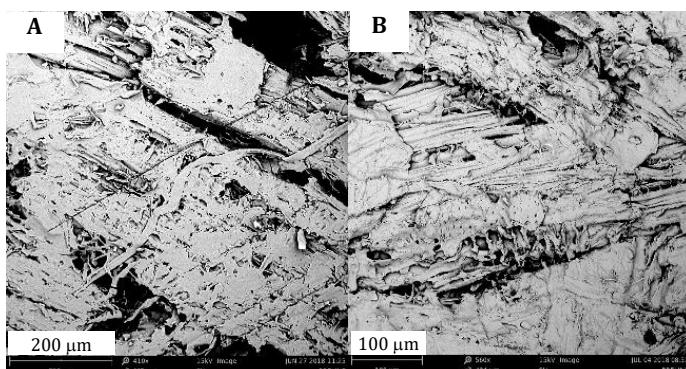


Figura 1. Imágenes SEM para relación SPI/A=20/80. A) GTA/SPI= 0. B) GTA/SPI=0,375.

El agregado de aserrín y de agente entrecruzante a la matriz bioplástica permite aumentar la rigidez, la dureza y el módulo de ruptura de estos WBPCs, en determinados rangos. Sin embargo, esto también produce un aumento en la absorción de agua e hinchamiento del WBPC. Estos resultados se pueden explicar a partir de mecanismos de interacción entre las cadenas de proteína, y de éstas con las fibras celulósicas y el agente entrecruzante (Wool and Sun, 2005). Por otra parte, se observó que aun cuando la absorción e hinchamiento por agua fue importante en los WBPCs, estos biocompositos prácticamente recuperaron su forma y espesor original luego del secado, siendo el hinchamiento residual menor al 8% en todas las muestras. Esto no ocurre con el MDF, el cual se deforma de manera irreversible durante la absorción de agua y posterior secado.

En cuanto a las probetas expuestas a las condiciones ambientales, luego de 5 meses las muestras con mayor cantidad de GTA no presentaron rasgos visibles de daño biológico (Fig. 2). Esto se puede atribuir al posible efecto antimicrobiano del GTA sin entrecruzar, ya que este dialdehído se utiliza como desinfectante y esterilizante de instrumentos, equipamiento y superficies en hospitales y quirófanos (Martí Solé et al, 1998). En cambio, las probetas con alto contenido de matriz y baja relación GTA/SPI fueron más rápida y fuertemente atacadas por hongos, sufriendo una marcada pérdida de peso debido a la desintegración de las mismas.

<b>Composición SPI/A - GTA/SPI</b>	<b>Tiempo cero</b>	<b>Mes 2</b>	<b>Mes 5</b>
<b>20/80 - 0,50</b>			
<b>20/80 - 0,1875</b>		 	
<b>50/50 - 0,1875</b>			

Figura2. Acción del medio ambiente sobre muestras de WBPC.

## Actividades futuras

\* Determinación de las condiciones óptimas para la disolución del quitosano. Como punto de partida, las soluciones de quitosano se prepararán con ácido acético.

\* Preparación de biocompositos con matriz mixta de SPI y quitosano y, posterior caracterización en sus propiedades mecánicas y físicas. Se evaluará la posibilidad del empleo de otros agentes entrecruzantes como, por ejemplo, glicoxal, y su influencia sobre las propiedades mecánicas y físicas de estos WBPCs

\* Agregado de aditivos al biocompósito de bioplásticos y aserrín de madera. Algunos de los aditivos a considerar en esta parte son: agentes ignífugos, protectores UV, antimicrobianos y pigmentos.

\* Aplicación de herramientas de simulación numérica mediante MEF para predecir el comportamiento en flexión de los WBPC.

## Referencias

American Cancer Society (2014). Formaldehyde. Enlace: <https://www.cancer.org/cancer/cancer-causes/formaldehyde.html>

ASTM Standard D1037 (1999). Standard test methods for evaluating properties of wood-base fiber and particle panel materials. ASTM International, West Conshohocken.

Bai, H. and Liu, X. (2017). Soy protein isolate-based films: preparation, properties, and applications. En: Soy-based Bioplastics, Smithers Rapra Technology, Shrewsbury. ISBN: 978-1-91024-224-7 (eBook).

Bogoeva-Gaceva, G., Avella, M., Malinconico, M., Buzarovska, A., Grozdanov, A., Gentile, G. y Errico, M.E. (2007). Natural fiber eco-composites, Polym. Compos., 28, 98-107. doi: 10.1002/polc.20270.

Chan, C.M., Vandi, L-J., Pratt, S., Halley, P., Richardson, D., Werker, A. y Laycock, B. (2017). Composites of wood and biodegradable thermoplastics: a review, Polymer Rev., 58(3), 444-494. doi: 10.1080/15583724.2017.1380039.

L'hocine, L., Boye, J. I. y Arcand, Y. (2006). Composition and functional properties of soy protein isolates prepared using alternative defatting and extraction procedures, J. Food. Sci., 71(3), 137-145. doi: 10.1111/j.1365-2621.2006.tb15609.x.

Li, B., Shan, C-L., Zhou, Q., Fang, Y., Wang, Y-l., Xu, F., Han, L-R., Ibrahim, M., Guo, L-B., Xie, G-L. y Sun, G-C. (2013). Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde, Mar. Drugs, 11, 1534-1552. doi:10.3390/md11051534.

Kildeeva, N. R., Perminov, P. A., Vladimirov, L. V., Novikov, V. V. y Mikhailov, S. N. (2009). About mechanism of chitosan cross-linking with glutaraldehyde, Russ. J. Bioorg. Chem., 35, 360-369. doi: 10.1134/S106816200903011X

Martí Solé, M. C., Alonso Espadalé, R. M. y Constans Aubert, A. (1998) Desinfectantes: características y usos más corrientes, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. España.

Mitra, B.C. (2014). Environment friendly composite materials: biocomposites and green composites, Def. Sci. J., 64(3), 244-261.doi: 10.14429/dsj.64.7323.

Netravali, A. N. y Chabba, S. (2003). Composites get greener, Mater. Today, 6(4), 22-29. ISSN:1369702.

Park S. R., Bae, D. H. y Rhee, K. C. (2000). Soy protein biopolymers cross-linked with glutaraldehyde, J. Amer. Oil Chem. Soc., 77(8), 879-884.doi: 10.1007/s11746-000-0140-3.

Rahman, K. S., Islam, N., Rahman, M., Hannan, O., Dungani, R. y Khalil, A. (2013). Flat-pressed wood plastic composites from sawdust and recycled polyethyleneterephthalate (PET): physical and mechanical properties, SpringerPlus2, 629-636. doi: 10.1186/2193-1801-2-629.

Schwarzkopf, M. J., Burnard, M. D. (2016). Wood-plastic composites - Performance and environmental impacts, En: Environmental impacts of traditional and innovative forest-based bioproducts, Springer, Singapore. doi: 10.1007/978-981-10-0655-5\_2.

Selke, S. E. y Wichman, I. (2004). Wood fiber/polyolefin composites, Composites Part A, 35, 321-326.doi: 10.1016/j.compositesa.2003.09.010

Song, F., Tang, D., Wang, X. y Wang, Y. (2011). Biodegradable soy protein isolate-based materials: a review, Biomacromolecules,12, 3369-3380.doi: 10.1021/bm200904x.

Stark, N. M., Cai, Z. y Carll, C. (2010). Wood-based composite materials panel products, glued-laminated timber, structural composite lumber, and wood-nonwood composite materials, En: Wood handbook: wood as an engineering material, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison. doi: 10.2737/FPL-GTR-190.

Wang, Y., Mo, X., Sun, X. y Wang, D. (2007). Soy protein adhesion enhanced by glutaraldehyde crosslink, J. Appl. Polym. Sci., 104, 130-136.doi: 10.1002/app.24675.

Wong S. S. y Jameson, D. M. (2012). Chemistry of protein and nucleic acid cross-linking and conjugation. Taylor & Francis Group, Boca Raton. ISBN: 9781420007640 (eBook).

Wool, R.P y Sun, X. (2005). Bio-based polymers and composites. Elsevier Academic Press, Burlington. ISBN: 9780080454344(eBook).

# Construcción de paneles de bajo costo para uso generalizado en la producción de energía eléctrica

## Construction of low-cost panels for widespread use in the production of electrical energy

Presentación: 25/10/2019

Doctorando:

**Sergio A. Wojoj**

Pertenencia ( UTN)

swoloj@yahoo.com.ar

Director/es:

**Carlos Iasorsa**

### Resumen

En esta tesis se propone diseñar y desarrollar la tecnología necesaria para la construcción de paneles solares de bajo costo construidos con materiales disponibles en el mercado local. por lo tanto, será necesaria la búsqueda del recubrimiento adecuado y el proceso de fabricación qué mejor se adapte a las características de la tecnología nacional.

Palabras Plasma, PACVD, Sputtering, magnetron, celda solar, CdTe, películas, delgadas.

### Abstract

In this thesis it is proposed to design and develop the technology necessary for the construction of low-cost solar panels built with materials available in the local market. therefore, it will be necessary to find the right coating and the manufacturing process that best suits the characteristics of national technology.

Keywords: Plasma, PACVD, Sputtering, magnetron, celda solar, CdTe, film, thin.

### Introducción

Desde hace varios años se viene estudiando a nivel global el calentamiento del planeta, organismos como la NASA (USA) remarcan el hecho de que el mismo está asociado a la emisión de CO<sub>2</sub> y la huella de carbono proveniente de la quema de combustibles fósiles o minerales para la producción de energía [1].

El desarrollo de energías renovables como la solar y la eólica ayudan en la reducción del calentamiento global debido a la reducción la emisión de gases de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

Dentro del desarrollo de la energía fotovoltaica, el silicio ha sido el material más utilizado en dispositivos semiconductores por casi cincuenta años. Esto es debido a que es el segundo material más abundante en la corteza terrestre, es estable y no tóxico, su tecnología está altamente desarrollada y en su forma cristalina tiene un band gap apropiado para la conversión fotovoltaica de la energía solar; También ha sido el material fotovoltaico más utilizado para la fabricación de celdas solares desde 1954, año en que se desarrolló la primera celda solar [2].

En sus formas monocrystalina, policristalina y amorfa cubre más del 90% del mercado fotovoltaico mundial [3]. El interés en celdas solares basadas en materiales III-V (Silicio o GaAs) se remonta al final de la

década de los 80, cuando se demostró que para aplicaciones espaciales resultaban competitivas con respecto a las de Silicio.

Dentro de los desarrollos recientes, las celdas solares de Telluro de Cadmio (CdTe) se menciona como la única tecnología de película delgada con menores costos que las células solares convencionales hechas de silicio mono y poli cristalino, la misma se basa en el uso de Teluro de Cadmio, una delgada capa semiconductor diseñada para absorber y convertir la luz solar en electricidad [4].

En conjunto, ambas tecnologías representan la mayor parte del mercado fotovoltaico con un mercado 13.84 billones de dólares estimados para el 2025 solo para las celdas de CdTe. Siendo la energía solar dentro de las tecnologías más incorporadas en el mercado actual [5]. Esto se muestra en un incremento de 102 GW en 2018 por la tecnología solar a nivel mundial.

Actualmente las celdas solares basadas en silicio poseen una alta eficiencia, pero nuevos desarrollos continúan expandiendo esta capacidad, lo cual lo hace un campo de estudio muy atractivo, por otro lado, las celdas solares de CdTe presentan gran interés actual incrementando la capacidad de producción fotovoltaica a un menor costo.

Se espera que la eficiencia teórica de las células solares de película delgada de CdTe sea del 28% al 30%. Actualmente, First Solar ha anunciado un nuevo récord mundial este año para la eficiencia de la celda solar fotovoltaica CdTe de 17.3% con una celda de prueba construida utilizando equipos de fabricación a escala comercial, y su eficiencia media de los módulos producidos en el primer trimestre de 2011 fue del 11,7%.

Una de las mejores opciones para las células CdTe son las estructuras de heterounión con sulfuro de cadmio de tipo n (CdS) como una capa de ventana transparente, y generalmente se fabrican en una configuración de sustrato (Figura 1)

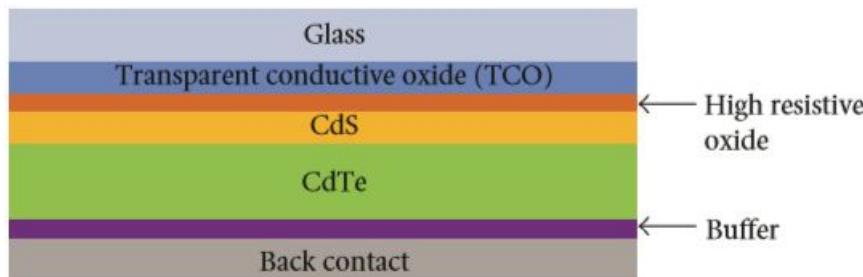


figura 1 Ejemplo de celda solar CdS/CdTe de película delgada

A pesar de la falta de coincidencia en la red del 10% entre CdTe y CdS, la heterounión formada tiene un excelente comportamiento eléctrico en las células solares producidas. [75]

Actualmente existen varios desafíos para hacer que las células solares de película delgada de CdS / CdTe sean más competitivas, a saber:

1. Corta vida útil del portador minoritario debido a la recombinación de pares de agujeros de electrones en los centros de defectos en las capas de CdTe y en la interfaz entre CdS y CdTe ,
2. Transparencia insuficiente de las capas de ventana de óxido conductor transparente (TCO) y CdS,
3. Falta de buen contacto óhmico entre las capas de CdTe y los contactos traseros
4. Posibilidad de dopar películas de CdTe tipo p de manera estable.

En este contexto, es nuestro objetivo adquirir experiencia y desarrollar las tecnologías y los recubrimientos delgados asociados con ellas y proponer nuevas soluciones de los procesos de manufactura que son de interés para el futuro de la energía fotovoltaica a nivel local e internacional.

Dentro de la propuesta inicial del estudio de celdas basadas en películas delgadas tipo II -VI, se desarrollaran las distintas etapas de deposición, acordes a la estructura que se detalla en la figura 1:

1. Desarrollo de películas delgadas transparentes conductoras (Óxidos o grafeno)
2. Desarrollo de recubrimientos de CdTe y CdS (proceso de sputtering y CCS) son las propuestas iniciales, modificación de las mismas pueden ser propuestas a fin de mejorar las características de las mismas.
3. Desarrollo de recubrimientos de carbono amorfo y grafeno como etapa buffer

4. Proponer y estudiar diferentes dopantes que permitan estabilizar las películas de CdTe.
5. Caracterizar eléctrica y electrónicamente los dispositivos fabricados.
6. Estudiar la degradación de las mismas

Se realizará una caracterización sistemática de los recubrimientos individuales y en conjunto desde un punto de vista microestructural y morfológica (análisis XRD, SEM, EDS, AFM, etc.), desde el punto de vista electrónico (movilidad electrónica, conductividad, etc.) y desde un punto de vista óptico (Transmitancia, Band Gap, Respuesta espectral, etc.)

## Resultados

Luego de una búsqueda bibliográfica y lectura de la misma para comprender el funcionamiento en general de la celda solar, y en particular de algunas de sus etapas se comenzó con el desarrollo del equipamiento para la parte experimental de la misma.

El primer equipo en el qué se trabaja es un sistema de sputtering el cual se detalla en la figura 2, en el mismo se genera una descarga tipo glow en alto vacío ( $10^{-3}$  mbar) en una atmósfera inerte de argón o nitrógeno de forma tal que los iones generados positivos sean atraídos hacia la superficie del blanco constituido por el material qué se desea depositar, la muestra se colocó sobre el electrodo negativo, los iones del target arrancados por el impacto de los átomos de argón son depositados sobre la muestra generando recubrimientos de estructura conveniente y químicamente puros.



Figura 2: Sistema de deposición por Plasma, CVD o Sputtering

En la figura 3 se detalla el sistema en funcionamiento con un blanco de prueba de cobre (de los más simples a depositar) para comprobar el funcionamiento del mismo. Al sistema se le incorporó una configuración específica de imágenes para concentrar los iones de argón sobre el target e incrementar de esta manera el proceso de crecimiento del cobre sobre el vidrio.



Figura 3: Sistema de Sputtering en funcionamiento.

En la figura 4 se detalla el crecimiento de películas delgadas de cobre de adecuada homogeneidad sobre muestras de vidrio, esta fue una primera prueba de funcionamiento del equipo desarrollado. La diferencia de espesores entre las muestras A,B y C se deben a tiempos distintos de deposición siendo los espesores obtenidos directamente proporcionales a los tiempos de proceso, a igual potencia de fuente de alimentación.

Actualmente se optimizó el proceso de crecimiento y el proceso qué tomaba 1 hora para obtener un crecimiento determinado actualmente se realiza en 10 min a misma potencia. Por otro lado, se destaca qué se contruyeron la totalidad de los componentes del equipo desde las piezas mecanizadas hasta la fuente de alimentación..

Actualmente nos llegaron (este mes de octubre del 2019) las muestras de CdTe, CdS para poder realizar ensayos de deposición de estos materiales, los ensayos todavía no se iniciaron.

Dentro de las etapas de la celda solar de CdTe, se deberá desarrollar una película transparente conductora, se desarrolló un sistema de crecimiento de películas delgadas llamado spray pirolisis, en el mismo se emplea un nebulizador de piston u ultrasonico o alguna generador de partículas de gas qué permitan la producción de gotas de precursor qué son arrastradas hacia el substrato a depositar.

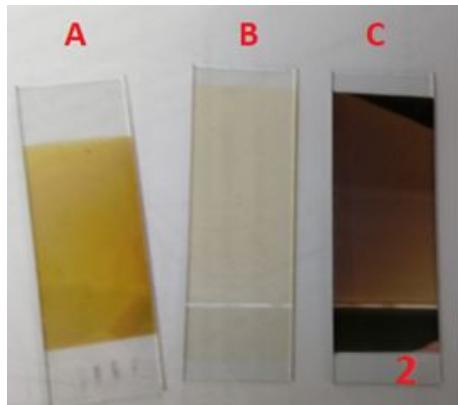


Figura 4: Resultados del proceso de deposición adiferentes tiempos.

El susbtrato se colocó a una temperatura de reacción de aproximadamente 500 °C y se depositó un óxido de SnO<sub>2</sub>, qué se dopa con fluor alterando su estructura de bandas y permitiendo la conductividad eléctrica, sin perder su transparencia.

Inicialmente se realizaron pruebas de funcionamiento de la técnica con un equipo horno desarrollado en el laboratorio figura 5, el cual permitió obtener resultados prometedores.



Figura 5: Horno de hasta 550°C para el sistema de spray pirolisis, muestras desarrollada con conductividad de 100 ohm/cm2.

SIn embargo, se observó un crecimiento inhomogeneo sobre el substrato de vidrio, ademas se aprecia una perdida de precursor debido a qué el sistema cerrado calienta el tubo de vidrio y se produce una cristalización sobre este (de hecho se midió conductividad sobre el vidrio).

Se propuso una modificación al sistema de spray pirolisis, en la figura 6 se aprecia el nuevo sistema el cual posee un motor qué permite la homogeneización del recubrimiento, ajuste de la altura del flujo de gas para evitar la cristalización sobre el tubo de conexión y se reemplazo el horno por una placa caliente qué permite un flujo más homogeneo sobre la muestra.

Se puede apreciar qué los problemas de homogeneidad se encuentran prácticamente resueltos y se alcanzo una conductividad de 30 ohm, son embargo es necesario realizar mejoras en el sistema para alcanzar un recubrimiento parejo sobre la muestra de vidrio.

Se realizaron estudios sobre la proyección del flujo del gas sobre la muestra a fin de optimizar la homogeneidad del recubrimiento, también se mediran parámetros cómo la movilidad electrónica a traves de

mediciones hall, la cantidad de portadores y parametros ópticos como la respuesta espectral (todavía no realizado).



figura6 Modificación al sistema de spray pirolisis.

Para el desarrollo de un recubrimiento de grafeno se propuso la técnica plasma CVD, los equipos empleados para tal fin se muestran en la figura 7, se realizaron las primeras pruebas de recubrimiento sobre cobre en el equipo B, sin embargo el mismo no alcanza las temperaturas requeridas de trabajo, para tal fin se adaptó el equipo empleado para magnetron sputtering a fin de poder realizar recubrimientos a mayor temperatura, también se observó qué la presencia de oxígeno afecta fuertemente el crecimiento del mismo en la estructura cristalina deseada.

Se obtuvieron resultados que fueron medidos mediante la técnica raman, se encontró una grafitización del depósito, sin embargo, se continua obteniendo carbono amorfo sobre el cobre.

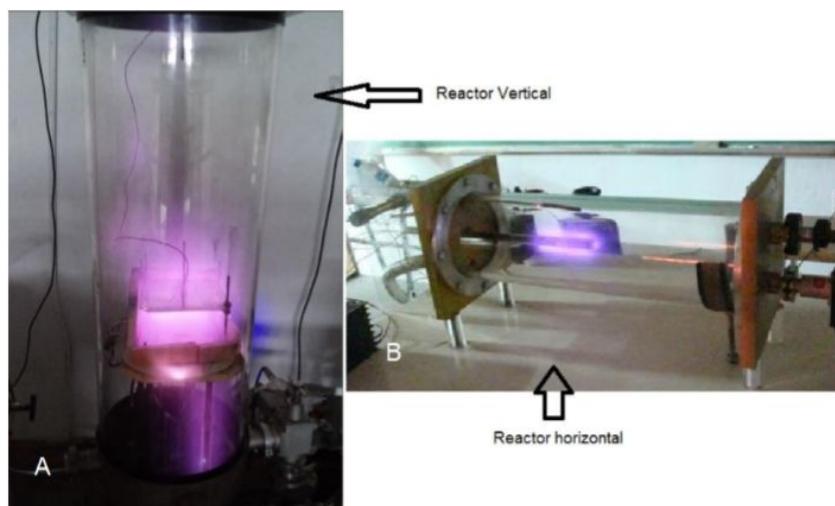


figura 7: Reactor de plasma CVD desarrollado en el laboratorio, A reactor vertical con capacidad de vacío de 10-5mBar, B reactor horizontal con capacidad de vacío de 10-2mBar

Dentro de las tareas realizadas se encuentran el desarrollo de 3 equipos necesarios para el proyecto, spray pirolisis, magnetron sputtering y PACVD.

## Conclusiones

1. Se construyó en un 80% el equipo necesario para la realización de la tesis
2. Se realizaron recubrimientos de prueba por plasma CVD para la producción de grafeno.
3. Se realizaron recubrimientos por spray pirolisis de SnO<sub>2</sub>:F observando una resistencia de 60 ohm y una transparencia del 80%
4. Se realizaron depósitos por sputtering de cobre y se están mecanizando los nuevos magnetrones para disponer de 3 o 4 cabezas y poder realizar deposiciones de aleaciones especiales sobre superficies.

5. Se está avanzando con un acuerdo de colaboración UTN - CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica) para qué en el grupo solar de la institución se realicen las mediciones de los parámetros físicos de la celda.

Cómo pendientes queda realizar depósitos por sputtering de CdTe, y CdS sobre el vidrio recubierto con SnO<sub>2</sub>:F.

Terminar de poner a punto la técnica de formación del grafeno y depositar sobre las etapas previas el carbono a fin de desarrollar la primer celda solar operativa.

Mediciones sobre las características de cada uno de los recubrimientos: SEM, AFM, EDS, XRD análisis microestructural y morfológico, 4 puntas y Hall movilidad electrónica y presencia de portadores libres, elipsometría, respuesta espectral para determinar las características ópticas de los recubrimientos.

## Referencias

1. [https://www.nasa.gov/audience/forstudents/nasaandyou/home/climate\\_bkgd\\_sp](https://www.nasa.gov/audience/forstudents/nasaandyou/home/climate_bkgd_sp)
2. D.M. Chapin et al., Journal of Applied Physics 25, 676 (1954).
3. K.I. Chang et al., Proceedings of the 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 273 (1987).
4. <https://www.nrel.gov/pv/cadmium-telluride-solar-cells.html>
5. K. Zweibel, J. Mason, V. Fthenakis, "[A Solar Grand Plan](#)", *Scientific American*, Jan 2008. CdTe PV is the cheapest example of PV technologies and prices are about 16¢/kWh with US Southwest sunlight.

# Catalizadores para la producción de plastificantes derivados de la biomasa

## Catalysts for the production of plasticizers derived from biomass

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Federico Aguzín**

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC)

fedeaguzin@gmail.com

Director/es:

**Dra. Nora Okulik, Dra. Cristina Padró y Dra. Andrea Beltramone.**

### Resumen

El uso de la biomasa como materia prima para la síntesis de diversos materiales es una actividad que continúa creciendo y ha permitido el desarrollo de nuevos procesos y productos, como la síntesis de bioplastificantes a base de ácidos orgánicos como el ácido succínico, y materiales carbonáceos a partir de azúcares, polímeros naturales como la celulosa, almidón, entre otros. Aquí hemos desarrollado una serie de catalizadores, entre ellos uno a base de almidón con propiedades ácidas, un material mesoporoso no cristalino como la SBA-15 con ZrO<sub>2</sub> incorporado y sulfatada, y carbonos impregnados con ácido dodecatungstofosfórico. Estos fueron probados en la reacción de esterificación de ácido succínico con etanol, empleando la resina ácida Amberlyst 36 como catalizador de referencia para comparar los catalizadores y estudiar la influencia de los parámetros de reacción.

Palabras claves: Bioplastificante, Ácido succínico, Biomasa, Esterificación, Catálisis.

### Abstract

The use of biomass as a raw material for the synthesis of various materials is an activity that continues to grow and has allowed the development of new processes and products, such as the synthesis of bioplastifiers based on organic acids such as succinic acid, and carbonaceous materials from sugars, natural polymers such as cellulose, starch, among others. Here we have developed a series of catalysts, including one based on starch with acidic properties, a non-crystalline mesoporous material such as SBA-15 with ZrO<sub>2</sub> incorporated and sulfated, and carbons impregnated with dodecatungstophosphoric acid. These were tested in the esterification reaction of succinic acid with ethanol, using the Amberlyst 36 acid resin as a reference catalyst to compare the catalysts and study the influence of the reaction parameters.

Keywords: Bioplasticizers, Succinic Acid, Biomass, Esterification, Catalysis.

### Introducción

Los plastificantes son sustancias que, incorporadas a un material, como un plástico o un elastómero, permiten mejorar su flexibilidad, manejabilidad o dilatabilidad (IUPAC); se añaden en una proporción que puede llegar hasta el 40 % [1]. Se espera que el mercado de plastificantes alcance un volumen de consumo de unos 10,5 millones de toneladas/año para el 2026, año en el que los plastificantes libres de ftalatos tendrán una tasa de crecimiento de unos 2,3 millones de toneladas/año, es decir, un 22% [2].

Existen restricciones en el uso de plastificantes a base de ftalatos debido a sus efectos tóxicos, particularmente del DEHP (di-2-etilhexilftalato) que es el más usado [3] lo que ha conducido a la necesidad de reemplazarlos estimulando el interés por la investigación y desarrollo de "plastificantes verdes" [4]. En la búsqueda de sustitutos del DEHP, mostraron ser compatibles con el PVC [5] diversos ésteres basados en ácidos carboxílicos (succínico y cítrico). Así, la producción de ésteres plastificantes a partir de ácidos y alcoholes provenientes de procesos de fermentación, u otras rutas bio-derivadas, se convierte en una oportunidad para reemplazar los plastificantes de origen petroquímico abriendo nuevos mercados a los productos de la industria química nacional. En Argentina la demanda anual de plastificantes para caucho o plásticos es de 355 toneladas (promedio 2012-2014), mientras que las exportaciones ascienden, en promedio, a 20.000 toneladas para el mismo período. En el proceso de identificación de oportunidades para la sustitución de importaciones se presentó el proyecto vinculado a la fabricación de plastificantes de origen vegetal, que actualmente son demandados por la UE (Plan Estratégico Industrial 2020), por lo que puede decirse que el futuro de los plastificantes de origen vegetal reside en la agricultura.

#### Objetivo general

Desarrollar procesos catalíticos eficientes utilizando productos provenientes de residuos de biomasa utilizando una alternativa técnica y económicamente viable para el mercado local. Específicamente el interés está centrado en el desarrollo de reacciones que conduzcan a la producción de compuestos básicos para la elaboración de plastificantes a partir de materia prima renovable y que reemplacen a los tóxicos producidos a base de ftalatos.

#### Objetivos específicos

A) Desarrollar nuevos materiales sólidos porosos que sean activos en la reacción de esterificación de compuestos típicos provenientes de la fermentación de biomasa (ácido cítrico y ácido succínico) con alcoholes de C2 a C6. Este objetivo comprende la síntesis de sólidos mesoporosos carbonáceos (derivados de polisacáridos) y zeolíticos laminados o pilarizados; la funcionalización de los materiales no ácidos y la caracterización fisicoquímica y de la acidez de los catalizadores preparados.

B) Obtener ésteres de los ácidos succínico y cítrico con elevados rendimientos utilizando los catalizadores sólidos ácidos sintetizados. Se compararán los rendimientos alcanzados con los catalizadores preparados con los informados previamente u obtenidos utilizando catalizadores líquidos como ácido sulfúrico. Se seleccionará el catalizador más eficiente investigando el efecto de las propiedades ácidas y estructurales del sólido. Un punto importante en la selección del catalizador es la estabilidad y posible reutilización del mismo.

C) Lograr altos rendimientos en las reacciones de esterificación de los ácidos carboxílicos de origen vegetal con alcoholes utilizando la menor relación ácido/alcohol posible, bajas temperaturas y alta reusabilidad del catalizador.

Se desarrollaron una serie de materiales con el objeto de emplearlos como catalizadores en la reacción de esterificación del ácido succínico con etanol. Entre estos materiales están unos carbonos basados en biomasa, como los carbonos tipo Starbon a partir de almidón de maíz. También se practicaron impregnaciones sobre estos materiales al igual que otros comerciales, como carbón activado (CABOT®). También se logró sintetizar SBA-15 a la cual se le incorporó ZrO<sub>2</sub>.

## Resultados

### Síntesis de carbonos ácidos mesoporosos tipo Starbon:

De acuerdo con el procedimiento descrito por Budarin [6] se llevó a cabo la síntesis de un material carbonoso a base de almidón de maíz. Para ello 20 g de almidón de maíz se mezclaron con 200 ml de agua destilada por 15 minutos en un reactor de acero inoxidable cerrado y con calentamiento de 25 °C a 120 °C a razón de 1 °C/min, manteniendo la agitación del mismo. Tras este proceso el almidón expandido se extrajo por presión autógena del sistema y se llevó a heladera a 5 °C por 3 días para favorecer la retrogradación del almidón. El gel formado se trató con volúmenes de concentración creciente de etanol hasta una adición del 50 %. Seguido se filtró y se repitió el procedimiento hasta una concentración de adición del 95 %. Se procedió de igual forma para intercambiar el etanol retenido en los poros usando acetona. Tras el intercambio con acetona se obtuvo un material blanco liviano y pulverulento, el cual se sometió a secado en vacío a 40 °C. Luego el almidón expandido y seco se impregnó con una solución de ácido p-toluen sulfónico al 3 % disuelto en acetona. Nuevamente se sometió a secado en vacío a 40 °C. Finalmente se llevó a cabo la pirólisis del material impregnado y seco a 300 °C con una velocidad de calentamiento de 25 °C/h. Tras esta etapa se obtuvo un material marrón oscuro y pulverulento. Se practicó otra síntesis con una impregnación de ácido p-toluen sulfónico al 7 %. Los materiales así obtenidos se denominaron C-3 y C-7.

### Impregnaciones de HPA sobre carbón activado:

Se empleó como heteropolíácido (HPA) el ácido dodecatungstofosfórico (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.xH<sub>2</sub>O). Se practicaron dos métodos de impregnación, uno descrito por Zuguang [7] en la que solo se emplea agua como solvente de impregnación, y otra descrita por Chimienti [8] en la que se emplea una solución etanol-agua como solvente de impregnación. Previo

a cada impregnación el carbón activado fue pretratado por lavado en solución de NaOH 0,1 N, seguido de un lavado en HCl 0,1 N. Finalmente se trata en HNO<sub>3</sub> 30 %p/v con reflujo por 2 horas; luego se filtra y lava varias veces.

Método 1: se mezclan 4 g de CA con 2 g de HPA disueltos en agua en un balón de vidrio a 100 °C por 5 horas. Luego el material es filtrado y enjuagado con pequeños volúmenes de agua. El volumen total filtrado se almacenó para su posterior análisis en un espectrofotómetro UV-visible para determinar el contenido de HPA en solución y por ende la cantidad del mismo impregnada en el CA. Tras el filtrado el material se secó a 100 °C en estufa.

Método 2: se mezclan 4 g de CA con 2 g de HPA disueltos en una solución etanol:agua al 50 % dentro de un balón de vidrio y calentado a 100 °C por 5 horas. Luego el material es filtrado y lavado como en el método 1, determinándose de igual forma el contenido de HPA. El material también es secado en estufa a 100 °C.

#### Determinación del contenido de HPA en solución:

Haciendo uso de un espectrofotómetro UV-visible automático marca Shimadzu modelo UV-1800, se midió la absorbancia de las muestras a 253 nm y se halló su concentración de acuerdo a la calibración hecha del analito. Luego se calculó la carga de HPA sobre el CA de acuerdo a:

$$\text{Cantidad cargada de HPA} = \frac{(m_{\text{total}} - m_{\text{filtrado}})}{m_c} \cdot 100\%$$

Donde,  $m_{\text{total}}$  es la masa total de HPA en el sistema de impregnación,  $m_{\text{filtrado}}$  es la masa de HPA en la solución de filtrado, y  $m_c$  es la masa de CA cargado al sistema de impregnación.

#### Síntesis de SBA-15 con incorporación de ZrO<sub>2</sub>

El silicato mesoporoso SBA-15 fue preparado de acuerdo a Valles et al. [9]. Para ello se empleó tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Sigma) como fuente de silicio. El agente plantilla Pluoronic 123 (P123) se disolvió en una solución de HCl 2 M y el sistema se llevó a 35 °C, luego se añadió el TEOS al sistema bajo agitación. Segundo se mantuvo el sistema en condiciones estáticas por 24 h y posteriormente se transfirió a un recipiente de teflón manteniéndose en este a 80 °C por 48 h. Luego se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó en estufa a 50 °C. El material seco se calcinó a 550 °C por 5 h para obtener la SBA-15. El material se sometió a una impregnación húmeda con oxicloruro de circonio hidratado (Cl<sub>2</sub>OZr·xH<sub>2</sub>O). La relación molar teórica fue de Si/Zr = 20. El material impregnado fue luego sulfatado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Caracterizaciones:

Las caracterizaciones desarrolladas consistieron de la determinación de número total de sitios ácidos (NTSA) por titulación potenciométrica, fisisorción de nitrógeno a 77 K para la determinación de las características superficiales, también se tomaron imágenes SEM de algunos materiales. En la Tabla 1 se resumen los resultados de las caracterizaciones realizadas hasta el momento.

Tabla 1. Características de los catalizadores

Catalizador	NTSA (mmol H <sup>+</sup> /gcat)	SBET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
A36	3.30	33 <sup>†</sup>	0.20 <sup>†</sup>	24 <sup>†</sup>
C-3	2.51	80	0.18	13
C-7	1.82	20	0.4	15
ZrO <sub>2</sub> -SBA-15-H	1.40	252	0.55	8.4
CA	0.62	776	0.25	4.3
HPA	6.01	-	-	-
HPA/CA-10%	1.10	634	0.21	4.6
HPA/CA-20%	1.12	507	0.18	4.3

<sup>†</sup>Datos suministrados por el proveedor

De los resultados de fisisorción mostrados en la Tabla 1 puede apreciarse que la superficie del material tras la pirólisis disminuye al aumentar la carga de ácido p-toluen sulfónico sobre el almidón expandido. Esto podría deberse a que una cantidad superior del catalizador ácido provocaría una deshidratación más rápida durante la pirolisis provocando el colapso de la estructura porosa del almidón expandido seco.

La Fig. 1A muestra la isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno de tipo IV con lazo de histéresis tipo H1 correspondiente al ZrO<sub>2</sub>-SBA-15-H (materiales mesoporosos con poros de tamaño y forma uniforme), y la Fig. 1B muestra las isotermas de adsorción de

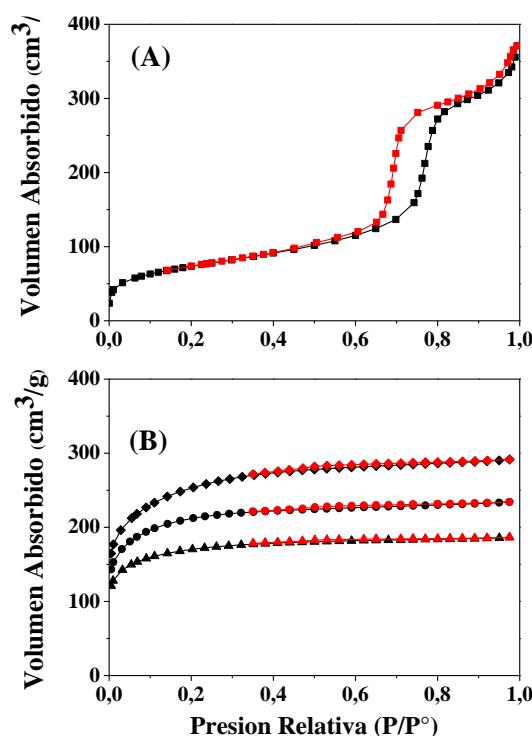
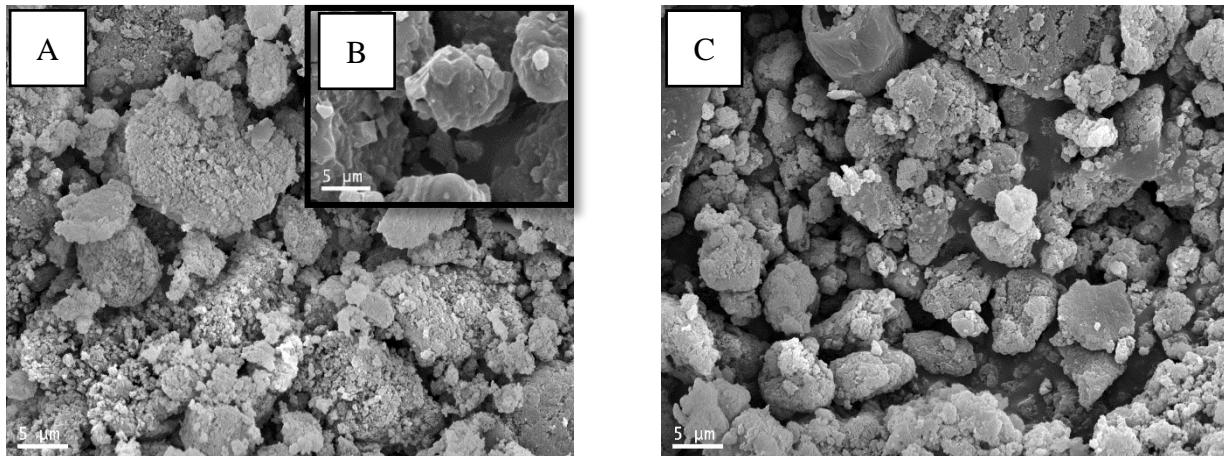


Fig. 1. Isotermas de adsorción y desorción de Nitrógeno de ZrO<sub>2</sub>-SBA-15-H (A) y de CA (◆◆), HPA/CA-10% (●●), y HPA/CA-20% (▲▲) (B).

tipo IV de los carbones activados con lazo de histéresis tipo H4, (características de los carbones activados en el rango de los microporosos). La incorporación de HPA en los carbones provoca una disminución en el volumen total de poros y la superficie específica del carbón, aunque no se observa un cambio notable en el diámetro de poro medio.

La imagen SEM (Fig. 2A) del carbón sintetizado a partir de almidón con una impregnación de 3 % de ácido p-toluensulfónico muestra un material con superficie aparentemente más rugosa que la del carbón desarrollado con 7 % de ácido p-toluensulfónico, esto se condice con los valores de superficie BET. En la Fig. 2C puede verse el material previo a la pirólisis, el cual exhibe superficies más lisas, con lo cual puede inferirse que la pirolisis permite el desarrollo poroso en el material.



**Fig. 1.** Imágenes SEM de los carbones C-3 (a) y C-3 sin calcinar (b), y (c) C-7.

#### Resultados de actividad catalítica:

Los materiales preparados se probaron en las reacciones de esterificación del ácido succínico con etanol (Fig. 3).

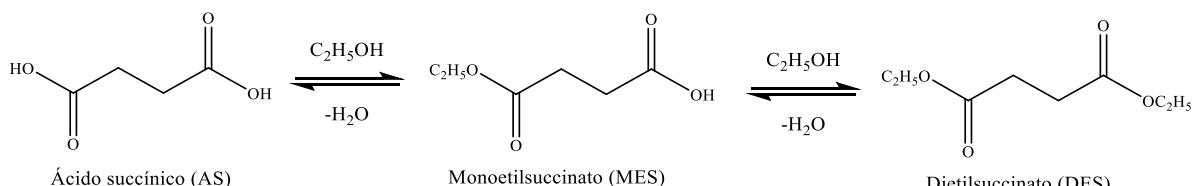


Fig. 3. Esterificación de ácido succínico con etanol.

## Influencia de parámetros de reacción.

Utilizando la resina A36 como catalizador se analizó la influencia de la temperatura, relación molar de reactivos y velocidad de agitación con el objetivo de seleccionar las condiciones que favorezcan un elevado rendimiento hacia el compuesto deseado (DES).

Realizando experiencias catalíticas variando las relaciones molares (RM=ácido/etanol) desde 1:10 hasta 1:40, la velocidad de agitación entre 600 y 1000 rpm y la temperatura entre 80 °C y 120 °C de manera independiente, se determinaron los parámetros óptimos para cada reacción, que luego serán utilizados para comparar los catalizadores preparados. En la Fig. 4A se observa que la conversión y la selectividad no varían de forma apreciable con la velocidad de agitación, por lo que se opta por 800 rpm como el valor más favorable para evitar problemas difusionales. En la Fig. 3B las curvas correspondientes a las cargas de 1.0 y 1.5 %p denotan diferencias mínimas de conversión (probablemente por saturación del catalizador), pero mucho mayores respecto al valor de 0.5 %p. Respecto a la selectividad la diferencia es más notable entre la carga de 0.5 y 1.0 %p, pero menor entre la carga de 1.0 y 1.5 %p, por tanto, se optó por una carga de catalizador de 1.0 %p. La influencia de la temperatura sobre la reacción se presenta en la Fig. 3C con un marcado aumento en la conversión al aumentar la temperatura de 80 a 100 °C, pero con mucha menor diferencia al variar de 100 a 110 °C; por su parte la selectividad aumenta de forma considerable con las temperaturas de 100 y 110 °C respecto a la de 80 °C. Puesto que la resina A36 no es estable a temperaturas superiores a 110 °C, se consideró el uso de una temperatura de 100 °C para extender la vida útil de la misma. La Fig. 3D muestra reducida variación en la conversión al variar la proporción de los reactivos; esta leve influencia sobre la reacción se evidencia más con las selectividades y se eligió el valor intermedio de este parámetro.

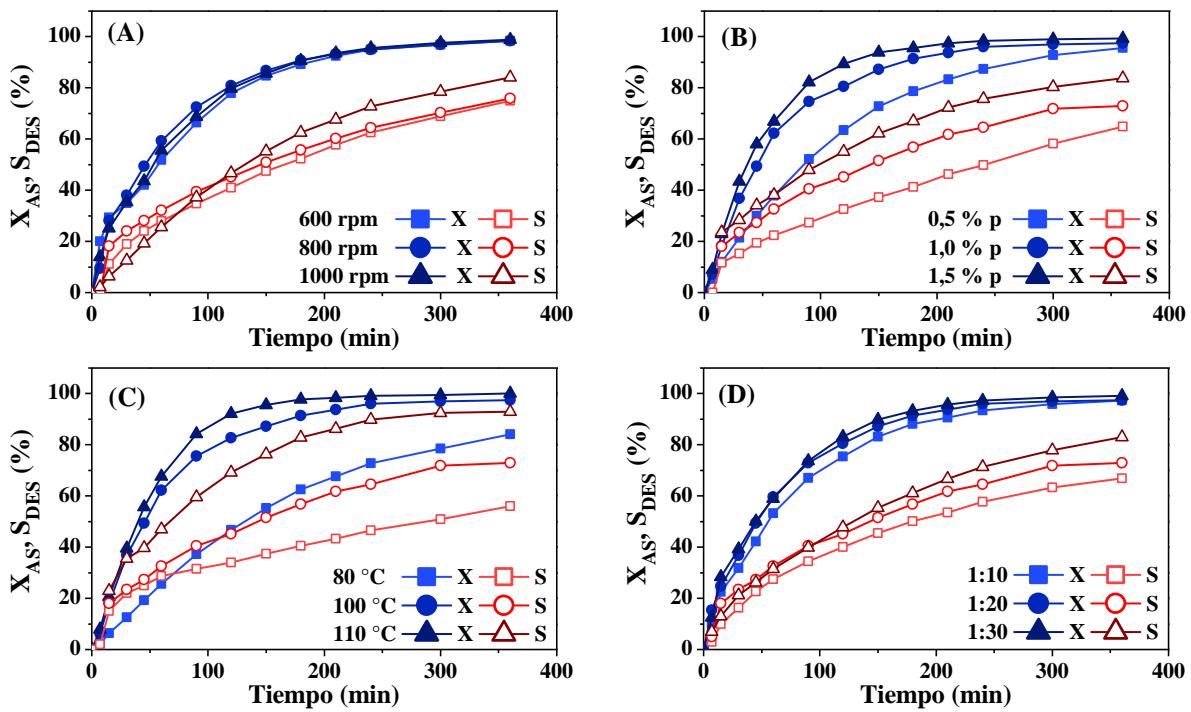


Fig. 4. Evaluación de la influencia sobre la conversión de AS y la selectividad hacia DES de: (A) velocidad de agitación [1 %p cat., 100 °C, AS:EtOH 1:20]. (B) carga de catalizador [800 rpm, 100 °C, AS:EtOH 1:20]. (C) Temperatura [1 %p cat., 800 rpm, AS:EtOH 1:20]. (D) Relación molar [1 %p cat., 100 °C, 800 rpm, AS:EtOH 1:20].

#### Actividad catalítica de los catalizadores sintetizados:

En la Fig. 5 se muestra la conversión del AS (5A), la selectividad hacia el MES (5B) y la selectividad hacia el DES (5C); todas ellas evaluadas a 100 °C, 800 rpm, 1 % cat. y una relación molar 1:20 (AS:EtOH). De la Fig. 5A se puede apreciar que la conversión disminuye en el orden siguiente:



El superlativo comportamiento de  $\text{ZrO}_2\text{-SBA-15-H}$  podría explicarse por el efecto sinérgico entre los sitios Brønsted y Lewis del material [10]. La selectividad hacia el DES (Fig. 5B) también refleja este comportamiento en  $\text{ZrO}_2\text{-SBA-15-H}$ . La mayor conversión alcanzada en la reacción homogénea con HPA respecto de A36, puede explicarse por la ausencia de efectos difusionales y por la elevada acidez de Brønsted del HPA. Sin embargo, con este catalizador la selectividad hacia el DES es menor que cuando se usa la resina. Por otra parte, el C-3 exhibe valores de conversión semejantes a A36, pero con selectividades superiores hacia el MES. El otro material sintetizado a partir de almidón con una mayor impregnación de ácido p-toluenosulfónico (C-7) muestra menores conversiones y selectividades hacia el DES. Por su parte, los carbones activados impregnados con HPA y sin impregnar, tuvieron los desempeños más bajos, resultando mejores aquellos con mayor carga de HPA.

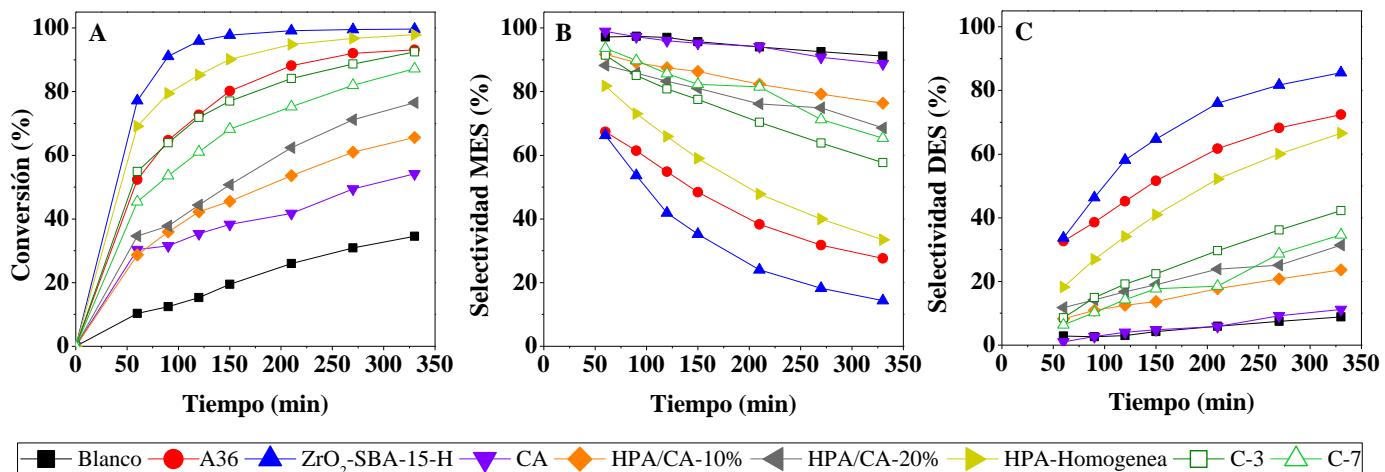


Fig. 5. Comportamiento de los catalizadores respecto a las conversiones de AS (A) y selectividades hacia el DES (B) y MES (C).

Catalizadores como ZrO<sub>2</sub>-SBA-15-H, la resina A36, el heteropolíácido HPA (en reacción homogénea) y el carbón sintetizado C-3, alcanzan conversiones elevadas en un período corto de la reacción. Sin embargo, la selectividad hacia el DES no aumenta en igual medida en todos ellos. Esto último puede notarse en la reacción homogénea de HPA, que pese a tener conversiones elevadas, exhibe selectividades hacia el DES menores que A36 cuya conversión es inferior. Teniendo en cuenta estos resultados y según lo informado en la Tabla 1, podría inferirse que una mayor acidez en el catalizador favorece la conversión de AS, pero que la selectividad hacia el DES se encuentra afectada por otros factores como pudiesen ser la porosidad del material, presencia de sitios Brönsted, Lewis, o determinados grupos funcionales.

## Conclusiones

De lo estudiado hasta el momento pudo comprobarse que la conversión del AS y selectividad hacia el DES en la reacción catalizada con A36, son sensibles a la temperatura en el rango de 80 a 100 °C y a la carga de catalizador en el intervalo de 0.5 a 1.0 %p. Por su parte la velocidad de agitación en el intervalo de 600 a 1000 rpm y la relación molar de los reactivos alimentados de 1:10 a 1:30 no afectan de forma significativa la conversión de AS y selectividad hacia el DES. Los resultados obtenidos con C-3 sintetizado a partir de almidón, muestran que es posible el desarrollo de procesos catalíticos utilizando productos procedentes de la biomasa que favorezcan la producción de compuestos básicos para la elaboración de plastificantes. Este catalizador demostró ser efectivo en la esterificación de ácido succínico con etanol, aunque las selectividades son mayores hacia el monoester. También fue posible el desarrollo de un material ácido no orgánico como la ZrO<sub>2</sub>-SBA-15-H el cual fue el mejor catalizador probado sobre la reacción con las mejores selectividades hacia el DES. La impregnación de HPA sobre CA resultó poco eficiente y su actividad en reacción fue moderada. La actividad del HPA en la reacción homogénea fue elevada, atribuible a que no existen impedimentos difusionales y a la elevada acidez de tipo Brönsted.

## Referencias

---

- [1] Mersiowsky I., Brandsch R., Ejlertsson J. (2001). Screening for Organotin Compounds in European Landfill Leachates. *Journal of Environmental Quality* 30(5):1604-11. doi: 10.2134/jeq2001.3051604x.
- [2] Ceresana's latest report details growth and change for global plasticizers market. (2019). Recuperado 7 octubre, 2019, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030637471930137X>. doi: 10.1016/S0306-3747(19)30137-X
- [3] Pichéa C. D., Sauvageauac D., Vanlian M., Erythropel H. C., Robaireb B., Leaska R. L. (2012). Effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate and four of its metabolites on steroidogenesis in MA-10 cells. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 79, 108–115. doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.12.008.
- [4] Erythropel H. C., Dodd P., Leask R. L., Maric M. (2012). Designing green plasticizers: Influence of alkyl chain length on biodegradation and plasticization properties of succinate based plasticizers. *Chemosphere* 91(3). doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.061.
- [5] Stuart M., Huck W., Genzer J., Müller M., Ober C., Stamm M., Sukhorukov G., Szleifer I., Tsukruk V., Urban M., Winnik F., Zauscher S., Luzinov I., Minko S. (2010). Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature Materials* 9 101-113. doi: 10.1038/nmat2614
- [6] Budarin, V, Clark JH, Hardy JJ, Luque R, Milkowski K, Tavener SJ, Wilson AJ. (2006). Starbons: new starch-derived mesoporous carbonaceous materials with tunable properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3782 –3786. doi: 10.1002/anie.200600460.
- [7] Zuguang L., Song C., Shuo W., Wei Z., Taishun Z., Pengfei L. and Fuhou L. (2015). Activated-Carbon-Supported Phosphotungstic Acid as Novel Heterogeneous Catalysts for Cationic Polymerization of β-Pinene. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 48(1), 29–34. doi: 10.1252/jcej.13we330.
- [8] Chimienti M. E., Pizzio L. R., Cáceres C. V., and Blanco M. N. (2001). Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts. *Applied Catalysis A: General* 208, 7–19. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00702-X
- [9] Valles V. A., Sa-ngasaeng Y., Martínez M. L., Beltramone A. R. (2019). HDT of the model diesel feed over Ir-modified Zr-SBA-15 catalysts. *Fuel* 240, 138–152. doi: 10.1016/j.fuel.2018.11.148.
- [10] Han X., Du H., Hung C., Liu L., Wu P., Ren D., Huang S. and Liu S. (2015). Syntheses of novel halogen-free Brønsted-Lewis acidic ionic liquid catalysts and their applications for synthesis of methyl caprylate. *Green Chem.* 17, 499–508. doi: 10.1039/C4GC01470G.

# Diseño de procesos basada en riesgo

## Risk-based process design

Presentación: 17/10/2019

Doctorando:

**Paola Silvina Biscotti**

CAIMI – FRRo

[paola\\_biscotti@yahoo.com.ar](mailto:paola_biscotti@yahoo.com.ar)

Director/es:

**Nicolás J. Scenna**

### Resumen

En el presente informe se presenta una metodología para el diseño de procesos basada en riesgo y una herramienta informática, llamada CEIBO, que permite aplicarla. También se muestra un caso de estudio donde se aplica CEIBO al diseño de un parque de tanques de almacenamiento.

Palabras Diseño, riesgo, vulnerabilidad.

### Abstract

This report presents a methodology for the design of risk-based processes and a computer tool, called CEIBO, which allows it to be applied. A case study is also shown where CEIBO is applied to the design of a storage tank park..

Keywords: Design, risk, vulnerability.

### Introducción

La síntesis o el diseño de un proceso químico es un conjunto de tareas que se deben realizar para desarrollar un proceso que permita obtener un determinado producto. En general, se obtiene como resultado un flowsheet que es la condensación de una estructura de múltiples equipos que se interconectan con el objetivo de transformar las materias primas que ingresan al proceso en los productos deseados. Entre el conjunto de tareas que se deben desarrollar para cumplir con este fin se destacan:

- ✓ Selección de materias primas
- ✓ Selección y ordenamiento de las operaciones y procesos unitarios.
- ✓ Dimensionamiento de cada uno de los equipos y especificaciones de sus condiciones operativas.

El desarrollo de estas tareas de diseño no es trivial ya existen un gran número de alternativas para la selección de los equipos, sus características y su ordenamiento de manera que satisfacer las especificaciones establecidas. Intentar explorar todas las alternativas de diseño es tedioso y por lo general innecesario, generalmente se opta por la comparación de alternativas viables, por ejemplo determinando la factibilidad económica o aplicando reglas heurísticas como guía.

En el diseño o síntesis de procesos “tradicional”, la factibilidad económica se utiliza como medida en las primeras etapas del diseño, para seleccionar entre las diversas alternativas factibles y generalmente, la seguridad juega un rol pasivo y se utiliza como un criterio de verificación del diseño final, agregado de niveles de protección en caso de que sea necesario.

Desde hace algunas décadas surge el concepto de “*diseño inherentemente seguro*”, el cual tiene por objeto eliminar el riesgo debido a la operación de procesos, contemplando las potenciales situaciones peligrosas desde las primeras etapas del diseño (Khan y Amyotte, 2002).

Los principios generales del diseño inherentemente seguro son los siguientes (Kletz, 1991):

- ✓ Minimizar: Reducir la cantidad de material peligroso en el proceso
- ✓ Sustituir: Reemplazar un material por otro menos peligroso
- ✓ Moderar: Utilizar condiciones del proceso menos peligrosas tales como presiones y temperaturas más bajas.

- ✓ Simplificar: Diseñar procesos menos complicados y por lo tanto menos propensos a falla

Se sabe que en la práctica estos principios son difíciles de implementar, a menudo son contradictorios entre sí, y frecuentemente involucran costos crecientes, o directamente imposibilidad tecnológica, por lo que si bien el diseño inherentemente seguro es una referencia, guía o un punto ideal a alcanzar, en muchas situaciones concretas de la práctica ingenieril, una alternativa más realista consiste en definir un objetivo de tolerabilidad para el riesgo (o las consecuencias si se consideran solo éstas) tanto a nivel del personal de la planta como de los pobladores aledaños, y el medio circundante. De esta forma, al considerar la evaluación de la vulnerabilidad del entorno y/o del riesgo en todas las etapas del diseño (incluyendo las preliminares), se pueden descartar aquellas alternativas “intolerables” (según criterios establecidos), durante el propio proceso de diseño y no al final, cuando todas las decisiones (operacionales, logísticas, económicas y financieras) están definidas. En la bibliografía se han propuesto distintas variantes siguiendo esa filosofía, entre ellas la denominada “*diseño basado en riesgo*” (Rathnayaka et al 2014).

Otra dificultad que se enfrenta es que, en general, realizar un análisis de riesgos no es una tarea sencilla y requiere de mucho tiempo y esfuerzo. La complejidad radica en que se debe contar con información detallada de los equipos de la planta, sus condiciones de operación y su distribución y utilizar modelos matemáticos complejos o software específico para evaluar las consecuencias de un determinado evento. En la etapa de diseño conceptual esto aún es más difícil porque mucha de la información requerida aún no se encuentra disponible.

Para poder realizar la evaluación del riesgo en las primeras etapas del diseño, sin perder rigurosidad en los resultados, es necesario realizar adecuadas simplificaciones. Algunas estrategias propuestas en la bibliografía para tal fin, es decir establecer metodologías de “diseño seguro”, se detallan a continuación:

- ✓ Identificar los equipos críticos y centrar el estudio en ellos. Estos equipos son los que tienen una cantidad significativa de alguna sustancia peligrosa o sus condiciones de operación son extremas muy rigurosas (generalmente elevada presión y/o temperatura o muy superiores a las de equilibrio a presión atmosférica).
- ✓ Utilizar modelos sencillos para una evaluación preliminar de las consecuencias de un evento y la vulnerabilidad del entorno. Estos modelos deben permitir una buena aproximación de los resultados involucrando además solo los datos disponibles en la etapa del diseño donde se aplica.
- ✓ Diseñar / Implementar sistemas informáticos adecuados que permitan llevar a cabo los cálculos necesarios en forma eficaz, auxiliando al diseñador durante todas las etapas del diseño.

En general, para la tarea de diseño es habitual utilizar programas de simulación de procesos de acceso libre o bien comercial; como por ejemplo Aspen HYSYS. Por otra parte, si bien existen diferentes softwares que evalúan las consecuencias de un evento peligroso, normalmente, no son compatibles con los programas para simular procesos, tornándose el estudio de riesgo de numerosas alternativas (síntesis de procesos) muy tedioso y complicado, debiendo el usuario prestar atención en no cometer errores en la transcripción de los datos al ingresarlos manualmente en uno y otro software para realizar los cálculos. Esta problemática ha sido resaltada en la bibliografía como uno de los impedimentos operativos más importantes para la práctica de metodologías de diseño basadas en riesgo. En este marco, se propone una metodología y se presenta una herramienta (de desarrollo en CAIMI) para el diseño basado en riesgos, tendiendo a mitigar o resolver las principales limitantes mencionadas más arriba.

## Metodología y desarrollo

En la figura 1 se muestra la metodología propuesta para realizar el diseño de un proceso basado en riesgo. Para comenzar, en base a los objetivos de diseño, y un análisis preliminar de riesgos se adopta una estructura básica o inicial para el proceso (diagrama de flujo del proceso). Luego, este flow-sheet se simula y optimiza para resolver los balances de masa y energía y calcular los principales parámetros de los equipos con las herramientas habitualmente utilizadas para tal fin y se propone la estructura básica de control.

Teniendo en consideración los peligros identificados se propone un layout preliminar y se evalúa la vulnerabilidad del entorno, las distancias de seguridad o el riesgo y se determinan si los mismos resultan aceptables. Por ejemplo, si las distancias evaluadas resultan satisfactorias el layout propuesto se transforma en definitivo sino se realizan modificaciones en la distribución de los equipos y se evalúa nuevamente. En caso de que este procedimiento iterativo no encuentre ningún layout que satisfaga los criterios establecidos para las distancias de afectación o riesgo se deben realizar modificaciones en el diagrama de flujo (por ejemplo, tipo de equipos, número de equipos) o en las condiciones operativas (tales como presión y temperatura) y se continua con el procedimiento iterativamente hasta abordar a un layout definitivo

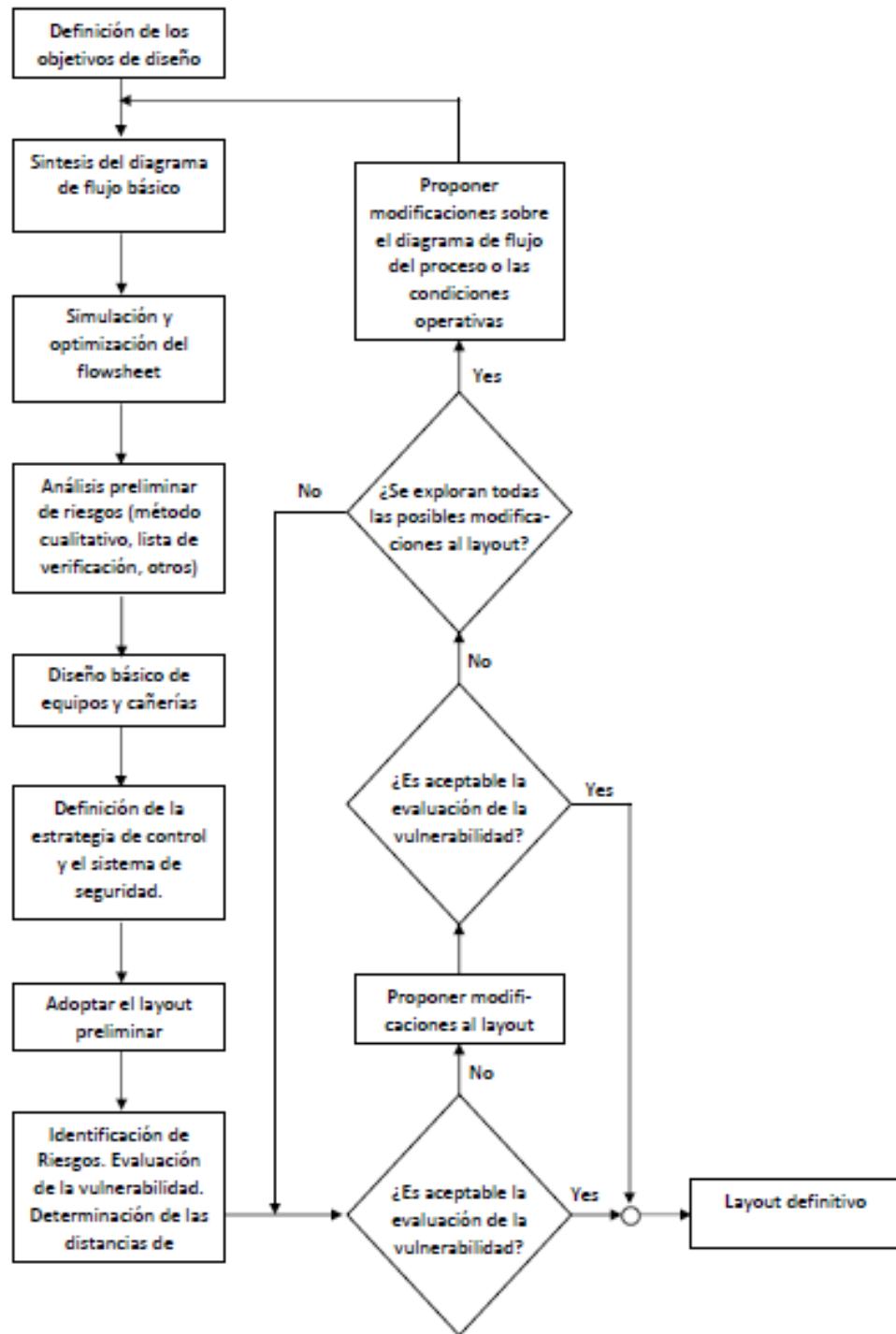


Fig1: Metodología para el diseño basado en riesgo

Para implementar esta metodología se ha trabajado en el desarrollo de un software propio, denominado CEIBO (en continuo desarrollo), el cual cumple múltiples objetivos:

- ✓ Funciona como una interfaz que permite comunicar diferentes softwares, entre ellos simuladores de procesos (como por ejemplo HYSYS), para obtener datos o volcarlos en ellos.
- ✓ Contiene modelos matemáticos para la cuantificación de las consecuencias de distintos tipos de eventos peligrosos
- ✓ Contiene información de árboles de eventos generales para representar las posibles causas - consecuencias a partir de un evento base o iniciador y calcular sus probabilidades

CEIBO cuenta con 3 módulos principales: módulo de cálculo de riesgo, módulo de datos ambientales y un generador de Layout (Figura 2).

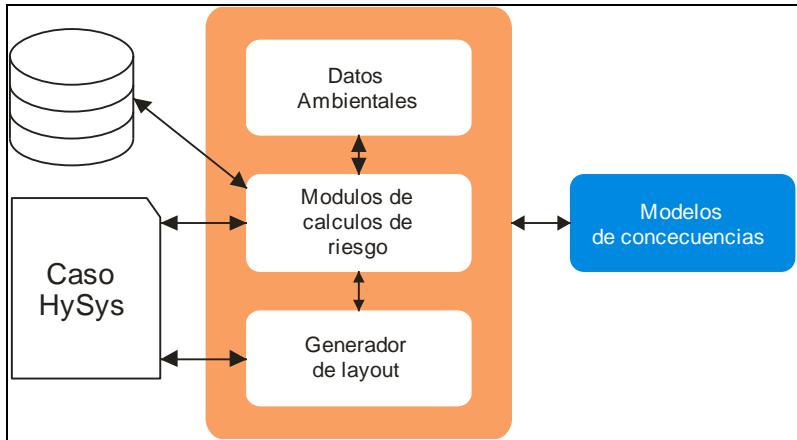


Fig 2: Esquema de módulos que componen el software CEIBO

#### Módulos de datos ambientales

En este módulo no se realizan cálculos, sólo se ingresan las condiciones ambientales tales como temperatura ambiente y del suelo, humedad relativa o absoluta, presión atmosférica, velocidad y dirección del viento, rugosidad de la superficie; a utilizar por otros módulos de cálculo.

#### Módulo generador de Layout

En base a los equipos presentes en el flowsheet (de un caso previamente simulado y convergido en un simulador de procesos), el usuario puede definir la posición que tendrán estos en el terreno.

Toda la información recopilada desde HYSYS, de los diferentes equipos, como así también la información ingresada por el usuario, junto con los datos del terreno donde se encuentra la planta, se puede guardar en archivos, para su posterior reutilización y/o modificación.

Existe la opción de generar un evento en cualquiera de los equipos presentes en el layout para ver cuáles serían sus potenciales consecuencias.

#### Módulos de cálculo de riesgo

Este módulo contiene varios submódulos capaces de obtener información necesaria de un caso HYSYS, de generar árboles de eventos (donde se pueden definir las probabilidades de ocurrencia de cada evento, como así también elegir si se simularán todos los escenarios posibles o solo algunos de ellos) y de interactuar con el módulo de datos ambientales, como así también con los demás submódulos de cálculo de consecuencias, basados en los modelos matemáticos propuestos en Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis, AIChE (2000). Si este módulo necesita más información de la que posee, el usuario puede ingresarla manualmente.

**Submódulo Fuga:** generalmente una fuga es el comienzo de una situación riesgosa. Este módulo permite calcular el flujo másico, volumen y masa fugados, así como el área del charco formado, a partir de información tal como tipo y propiedades de la/s sustancia/s interviniente/s, nivel de la misma dentro del contenedor, presión, temperatura, diámetro de orificio, tiempo de fuga, entre otras.

**Submódulo evaporación:** cuando se forma un charco, la sustancia contenida en este puede evaporarse. Este módulo permite estimar la masa evaporada, la velocidad de evaporación y el coeficiente de transferencia de masa, a partir de los datos de la sustancia, ambientales y área del charco.

**Submódulo incendio de charco:** cuando se forma un charco de una sustancia inflamable, éste se puede incender. Este módulo permite obtener la curva de radiación recibida según la distancia del observador, a partir de información relativa a calor de vaporización, calor de combustión, punto de ebullición, capacidad calorífica, distancia del receptor, datos ambientales (presión, temperatura, velocidad de viento), velocidad fuga, entre otros.

**Submódulo incendio jet:** cuando se incendia una fuga gaseosa continua, se puede formar una llamarada. Este módulo también permite obtener la curva de radiación recibida según la distancia del observador, a partir de información relativa a calor de vaporización, calor de combustión, punto de ebullición, capacidad calorífica, distancia del receptor, datos ambientales (presión, temperatura, humedad, velocidad de viento), velocidad fuga, entre otros.

Este módulo permite representar las consecuencias en forma gráfica sobre el layout o volcar los resultados en una tabla o una gráfica de intensidad de daño en función de la distancia

## Resultados

En esta sección se muestra la aplicación del software CEIBO al diseño de un parque de almacenamiento de metanol (materia prima del proceso de producción de biodiesel). Esta selección se basa en el hecho de que en este sector se encuentra el mayor inventario de la sustancia, por lo que a continuación se estudiarán las alternativas de diseño y distribución de los tanques contemplando aspectos de riesgos y cumpliendo las legislaciones vigentes.

Al iniciar el software CEIBO el usuario selecciona el archivo de HYSYS que corresponde al caso de estudio convergido, Luego ingresa al módulo generador de layout para especificar las dimensiones del terreno y la ubicación de los distintos equipos. Este módulo genera un listado con todos los equipos presentes en el archivo de HYSYS. Cada uno de los tipos de equipos tiene una forma predefinida (proyección simplificada).

A continuación, se especifican los datos meteorológicos en el módulo correspondiente.

Para iniciar la simulación de los eventos peligrosos que se desean evaluar se elige el o los equipos donde se van a generar los mismos, en este caso de estudio el/los tanques de metanol, luego se selecciona el evento iniciador para poder asociar el correspondiente árbol de eventos. El usuario puede especificar los tamaños de los agujeros, la ubicación de los mismos y sus probabilidades (o dejar las sugeridas por defecto) Para este caso se asumen que las fugas en cada tanque provienen de orificios ubicados en la base de los mismos, y se simulan dos tamaños de agujeros basados en valores propuestos por la Norma API 581 (API, 2000). Según el árbol de eventos y las propiedades del metanol, los escenarios finales a estudiar corresponden a la posible ignición o no ignición de una fuga líquida (en el caso de ignición, se analiza la posibilidad de incendio del charco o chorro de fuego (Jet-Fire) y la difusión de un gas tóxico.

A modo de ejemplo se muestra algunos resultados obtenidos para la evaluación de la intensidad de radiación en función de la distancia al charco de fuego.

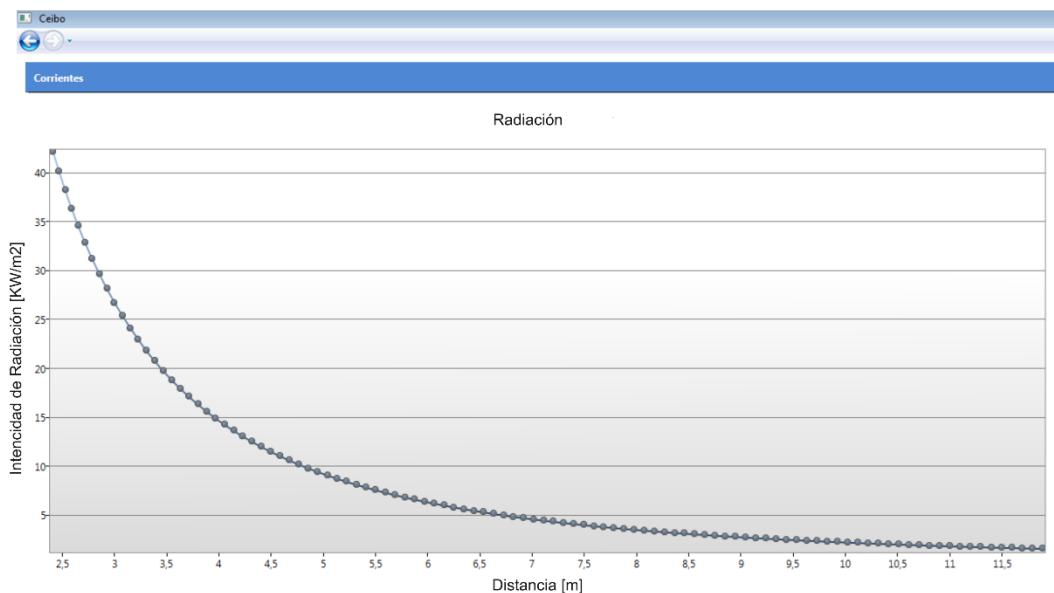


Fig. 3: Intensidad de radiación en función de la distancia

Predefiniendo distintos niveles de interés (por ejemplo, los valores de ERPG) se pueden graficar curvas de isonivel en el layout (figura 4) y evaluar en forma sencilla la posible afectación de otros equipos del layout. En caso de que la distancia de impacto obtenida para los eventos simulados en algún equipo no sea aceptable (por ejemplo, se afecta el exterior del terreno de la planta u otro equipo crítico del proceso) se puede proponer una nueva ubicación en el layout para este ítem. De no encontrarse una ubicación adecuada para este equipo se deben modificar en las especificaciones del caso de HYSYS como por ejemplo temperatura, presión, capacidad del equipo, entre otras y volver a realizar la evaluación de las distancias de impacto sobre el layout con las nuevas condiciones.

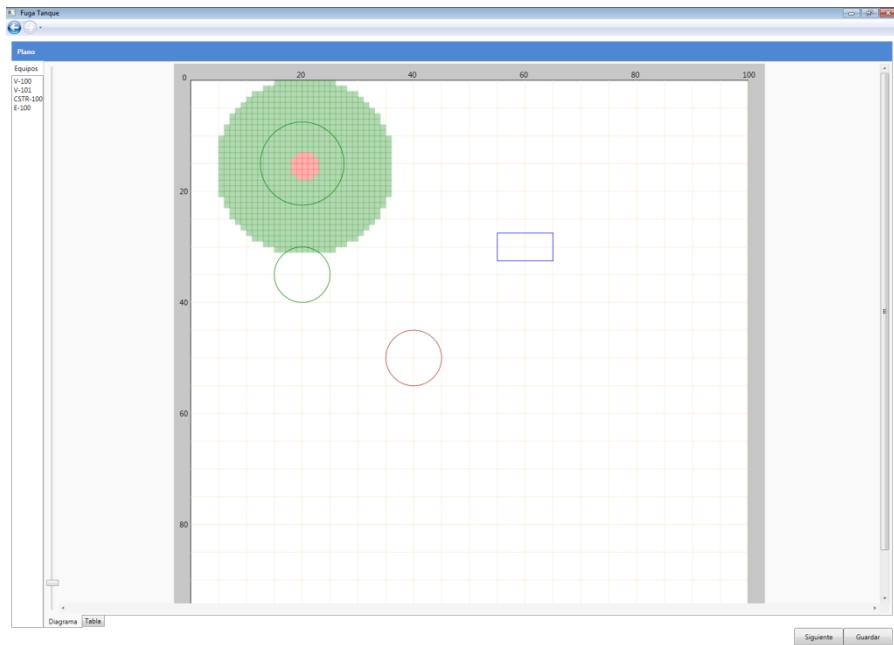


Fig. 4: Distancia de impacto en el módulo generador de layout

## Referencias

- AIChE (2000). Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis: American Institute of Chemical Engineers.
- API 581. (2000). API 581. Washington DC: American Petroleum Institute.
- Khan, F. I. & Amyotte, P. R. (2002). Inherent safety in offshore oil and gas activities: a review of the present status and future directions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 15, 279–289. doi:10.1016/s0950-4230(02)00009-8
- Kletz, T. A. (1991). Plant design for safety - A user friendly approach. doi:10.1016/0009-2509(92)80335-a
- Rathnayaka, S., Khan, F., & Amyotte, P. (2014). Risk-based process plant design considering inherent safety. *Safety Science*, 438–464.

# MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITE DE POMELO POR GELIFICACIÓN IÓNICA Y EXTRUSIÓN

## Microencapsulation of grapefruit oils by ionic gelation and extrusion

Presentación: 17/10/2019

Doctorando:

**Liliana Mariel Cáceres**

Centro de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOBI), UTN-FRRe, French 414, H3500CHJ, Resistencia, Chaco, Argentina. Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (IMIT-CONICET), Corrientes, Argentinacorreoelectronico@correo.com  
[lmarielc@yahoo.com.ar](mailto:lmarielc@yahoo.com.ar); [macaceres@frre.utn.edu.ar](mailto:macaceres@frre.utn.edu.ar)

Director/es:

**Ester Chamorro**

### Resumen

La microencapsulación es definida como una tecnología de empaquetamiento, aplicada con éxito en la industria alimentaria, biotecnológica y farmacéutica. Se la utiliza como método de protección de principios activos sensibles a factores externos, como los aceites esenciales. De esta manera, estos compuestos pueden ser incorporados a distintos productos donde se lleva a cabo su liberación controlada. Se aprovecha así sus propiedades antimicrobianas, conservantes, saborizantes o aromatizantes, entre otras. En este trabajo se optimizó el proceso de microencapsulación del aceite esencial de pomelo con alginato de sodio por gelificación iónica externa acoplada a una extrusión. Se utilizó alginato de sodio al 1% p/v y carga de aceite esencial del 2% p/p. Se determinó el punto óptimo con concentración de cloruro de calcio del 10% p/v con tiempo de reticulación de 45 minutos. En estas condiciones la eficiencia media fue de  $95,89 \pm 0,04\%$ , y el rendimiento medio de  $56,87 \pm 1,2\%$ .

Palabras claves: Microencapsulación, Alginato, Aceite esencial, Aceite de pomelo

### Abstract

Microencapsulation is defined as a packaging technology, successfully applied in the food, biotechnology and pharmaceutical industry. It is used as a method of protection of active ingredients sensitive to external factors, such as essential oils. In this way, these compounds can be incorporated into different products where controlled release takes place. It takes advantage of its antimicrobial, preservative, flavoring or flavoring properties, among others. In this work the microencapsulation process of grapefruit essential oil with sodium alginate was optimized by external ionic gelation coupled to an extrusion. 1% w / v sodium alginate and 2% w/w essential oil load were used. The optimum point was determined with calcium chloride concentration of 10% w/v with cross-linking time of 45 minutes. Under these conditions the average efficiency was  $95.89 \pm 0.04\%$ , and the average yield  $56.87 \pm 1.2\%$ .

Keywords: Microencapsulation, Alginate, Essential oils, Grapefruit oils.

## 1. Introducción

Los aceites esenciales son muy utilizados como aditivos en la industria alimentaria (Benavidez et al., 2016). Sin embargo, presentan alta volatilidad e inestabilidad química en presencia de aire, luz, humedad y altas temperaturas. Una solución a este problema es microencapsular estos ingredientes antes de su uso en alimentos o bebidas para impedir su degradación o pérdida de aroma durante el procesamiento y almacenamiento (Jun-Xia et al., 2012). El proceso de microencapsulación consiste en generar una matriz polimérica que recubre el aceite esencial, al cual

protege, y luego permite su liberación controlada en determinadas condiciones (Hosseini et al., 2013). Los polímeros utilizados generalmente son hidrocoloides (Lupo Pasin et al., 2012), como el alginato de sodio, con propiedades coloidales únicas y una composición química que permiten la gelificación iónica (Smidsrød y Draget, 1996). Este método es versátil y simple y se adosa una extrusión (Chan, 2011) por medio de una bomba jeringa (Pasukamonset et al., 2016) para microencapsular aceites esenciales.

El objetivo de este trabajo es microencapsular el aceite de pomelo por gelificación iónica y extrusión y optimizar el proceso.

## 2. Metodología:

### 2.1. Reactivos

Se usó alginato de sodio (Aldrich, 39% de ácido gulurónico y 61% ácido manurónico, PM de 120000 a 190000 g/mol), cloruro de calcio anhidro (Cicarelli p.a.). El aceite de pomelo, provisto por Mager (Corrientes, Argentina), contiene 93% g/g de limoneno y en estudios anteriores se demuestra que inhibe el crecimiento de bacterias *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Lactococcus lactis* subsp. *lactis*, *Lactococcus lactis* subsp. *diacetylactis*, *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *dextranicum* y *Lactobacillus plantarum* (Vasek et al., 2015).

### 2.2. Obtención de las microcápsulas

Se disolvió alginato de sodio en agua destilada ( $0.2\mu\text{S}$  de conductividad a  $40^\circ\text{C}$ ) para formar una solución al 1% p/p. Se midió luego la viscosidad de la solución con de alginato, con un viscosímetro digital marca Ni-Run, modelo NDJ-8S, utilizando el husillo N°0. Se dejó una hora en reposo para eliminar las burbujas de aire. Se prepararon las soluciones de cloruro de calcio anhidro (Cicarelli p.a.) en agua deionizada al 7,5 y 10% p/v.

Luego, a 30 g de la solución de alginato se agregó aceite de pomelo, logrando una carga del 2 y 10%. Se formó una emulsión agitando con un homogenizador DLAB, Modelo D-500 a 2000 rpm durante 3 minutos para lograr la distribución homogénea de la emulsión. Se formaron las cápsulas a través de una extrusión con una bomba jeringa APEMA PC 11 UBT, goteando la emulsión sobre la solución de cloruro de calcio a 5cm de altura, con caudal de 90ml/h y diámetro de salida de la gota de 0,21 mm. Estas variables de proceso se definieron en trabajos anteriores. El tiempo de reticulación fue de 15-30 y 45 minutos. Luego se filtraron las cápsulas y se lavaron con alcohol terbutílico para eliminar el aceite residual y se registró su peso. Se analizó la morfología de las microcápsulas observándolas con microscopio óptico.

### 2.3. Cálculo de la eficiencia de microencapsulación

La eficiencia porcentual de limoneno encapsulado se determinó por cromatografía gaseosa. Se tomó una muestra de  $30\mu\text{l}$  de la solución de lavado de las microcápsulas y se agregó el estándar interno (metilisobutilcetona) para luego ser analizada con un SHIMADZU GC 14B, con columna polar Megabore DB-WAX P/N 125-7032 de 30m de longitud x 0,53mm de diámetro interno x 1  $\mu$  de espesor, conectada a un detector FID. La temperatura del detector fue de  $220^\circ\text{C}$  y la temperatura de inyector de  $180^\circ\text{C}$ . La temperatura de la columna se mantuvo isotérmica en  $40^\circ\text{C}$  durante 2 minutos, luego inició una rampa de  $5^\circ\text{C}\text{min}^{-1}$  hasta llegar a  $180^\circ\text{C}$ , por último se mantuvo isotérmica a  $180^\circ\text{C}$  durante 2 minutos. Se comparan las relaciones de áreas de los cromatogramas en una curva de calibración para conocer la masa de aceite encapsulado. El valor de la eficiencia (E%) se determinó con la siguiente Ec. (1).

$$E\% = w_1/w_2 \cdot 100 \quad (1)$$

Donde  $w_1$  es la masa de aceite en una masa conocida de microcápsulas que se determina por diferencia de  $w_2$  (masa inicial teórica de aceite agregada) y la masa final calculada por cromatografía gaseosa.

Cálculo del rendimiento de microencapsulación. Para determinar el rendimiento, se pesaron las microcápsulas ( $w_m$ ) obtenidas y conociendo la cantidad de principio activo ( $w_a$ ) y de polímero ( $w_p$ ) que se empleó para preparar la emulsión, se aplicó la siguiente Ec. (2):

$$R\% = w_m/(w_a + w_p) \cdot 100 \quad (2)$$

### 2.4. Observación microscópica

Se analizó la forma y tamaño de las microcápsulas obtenidas con microscopio óptico trinocular marca Lancet modelo SME F6E, equipado con cámara (TOUPCAM UCMOS01300KPA, modelo TP601300A, origen China) y software de procesamiento de datos (Toup View: Touptek Photonics of Toupteck Corporation) con aumento de 4x.

Diseño experimental. Se utilizó un diseño experimental factorial de dos factores con tres niveles ( $3^2$ ), con un total de 18 tratamientos para la realización de los experimentos. Se estudiaron como factores la concentración de cloruro de calcio y el tiempo de reticulación, y se analizaron como variables respuesta a la eficiencia y el rendimiento de encapsulación. Este tipo de diseños permite evaluar el efecto de ambos factores en la respuesta del proceso, y determinar si la actuación de ambos es independiente. El modelo matemático de optimización que rige para este modelo de dos factores totalmente aleatorizado es el siguiente, Ec. (3), obtenido a partir de un análisis de regresión:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_{12} + \beta_{22} x_{22} + \varepsilon \quad (3)$$

Donde  $y$  representa cada respuesta a analizar,  $\beta$  son los efectos medios,  $x_1$  y  $x_2$  son los factores o variables de entrada,  $\varepsilon$  es el error medio aleatorio.

Los factores del diseño con sus niveles se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Factores y niveles del diseño experimental

Niveles	Factores	
	Cc CaCl <sub>2</sub> (% p/v)	Tiempo (min)
	a	b
1	2	15
2	5	30
3	10	45

### 3. Resultados

Las microcápsulas obtenidas fueron de forma esférica y homogénea y de diámetro de hasta 2mm. En la Tabla 2 se muestran los valores medios obtenidos de eficiencia y rendimiento de encapsulación para cada factor y nivel, aplicando respectivamente las ecuaciones (1) y (2). Los valores máximos de eficiencia (96,33%) y rendimiento (52,01%) fueron con concentración de cloruro de calcio al 10% y tiempo de reticulación de 30 minutos. En la Tabla 3 se muestran los resultados de la prueba ANOVA para la eficiencia y rendimiento de encapsulación. Se observa que, tanto la concentración de cloruro de calcio y el tiempo de reticulación, tienen efecto significativo (para  $\alpha=0,05$ ) sobre ambas variables respuestas. El efecto lineal es mayor que el cuadrático (valor F mayor). En el rendimiento afecta significativamente la concentración de cloruro de calcio y no el tiempo de reticulación. El coeficiente R<sup>2</sup> que indica la variabilidad que de los factores que explica el modelo, tiene un valor de 79,20% para la eficiencia y un 78,61% para el rendimiento. Las Ecuaciones (4) y (5) muestran las optimizaciones obtenidas para la eficiencia (E%) y el rendimiento (R%) de encapsulación basadas en un modelo de regresión cuadrático. En ambas puede observarse el efecto positivo de los factores concentración de cloruro de calcio (x<sub>1</sub>), sin embargo, el tiempo de reticulación (x<sub>2</sub>) posee un efecto positivo sobre la Eficiencia (E%) y negativa sobre el Rendimiento (R%). Además el efecto de las interacciones de ambos factores es negativo en ambos casos.

$$E\% = 89,68 + 0,253x_1 + 0,271x_2 - 0,008x_1x_2 - 0,0136x_{12} - 0,003x_{22} \quad (4)$$

$$R\% = 26,600 + 4,250x_1 - 0,060x_2 - 0,003x_1x_2 - 165x_{12} + 0,000x_{22} \quad (5)$$

Las gráficas de contorno muestran que la eficiencia (Fig. 1.a) alcanza valores mayores para concentraciones de cloruro de calcio entre el 9 y 10% p/v y tiempos entre 25 y 45 minutos. Mientras que el rendimiento (Fig. 1.b) muestra valores mayores para todos los tiempos también con concentraciones de cloruro de calcio entre 9 y 10% p/v. La optimización de ambas variables a través de la función deseabilidad se muestra en la Fig. 2. La deseabilidad compuesta (0,83) es buena, lo que indica que la combinación de los valores de las variables permite maximizar la eficiencia y el rendimiento. Sin embargo, la deseabilidad individual indica que la configuración es más efectiva para maximizar la eficiencia ( $d=0,94$ ) que para maximizar el rendimiento ( $d=0,74$ ). Según el modelo, con una concentración de cloruro de calcio de 10% p/v y un tiempo de reticulación de 45 minutos se obtendría un rendimiento de 51,7% y un 96,5% de eficiencia del proceso de encapsulación. Con estos valores configurados se obtiene un intervalo de predicción con un nivel de confianza del 95% para la eficiencia de 95,8% a 97,1% y para el rendimiento de 46,1% a 57,4%. La validación del modelo fue realizada con cinco corridas en el punto óptimo, reticulando con una solución de cloruro de calcio de

10% w/v, durante un tiempo de 45 minutos. Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo, siendo la eficiencia media de  $95,89 \pm 0,04\%$ , y el rendimiento medio de  $56,87 \pm 1,2\%$

Tabla 2. Medias de Eficiencia y Rendimiento de encapsulación.

Fuente	Eficiencia (%)		Rendimiento (%)	
	Media	DST	Media	DST
Cl <sub>2</sub> Ca				
2	94,78	0,22	32,87	2,32
5	95,04	0,22	42,43	2,32
10	96,01	0,22	51,76	2,32
Tiempo				
15	94,36	0,22	43,00	2,32
30	95,71	0,22	42,35	2,32
45	95,76	0,22	41,70	2,32
Cl <sub>2</sub> Ca * Tiempo				
2*15	92,98	0,37	33,39	4,02
2*30	95,51	0,37	32,91	4,02
2*45	95,85	0,37	32,29	4,02
5*15	94,53	0,37	43,68	4,02
5*30	95,30	0,37	42,13	4,02
5*45	95,28	0,37	41,46	4,02
10*15	95,57	0,37	51,93	4,02
10*30	96,33	0,37	52,01	4,02
10*45	96,14	0,37	51,34	4,02

Tabla 3. Tabla ANOVA

Fuente	Eficiencia		Rendimiento		
	GL	F	P	F	P
Modelo	5	9,14	0,00	8,82	0,00
Lineal	2	14,83	0,00	22,03	0,00
<b>Cl<sub>2</sub>Ca</b>	1	14,02	0,00	43,87	0,00
Tiempo	1	15,63	0,00	0,2	0,67
Cuadrado	2	2,88	0,10	0,49	0,62
<b>Cl<sub>2</sub>Ca * Cl<sub>2</sub>Ca</b>	1	0,5	0,49	0,98	0,34
Tiempo*Tiempo	1	5,26	0,04	0,00	1,00
Interacción de 2 factores	1	6,86	0,02	0,01	0,92
<b>Cl<sub>2</sub>Ca * Tiempo</b>	1	6,86	0,02	0,01	0,92
Error	12				
R <sup>2</sup>		79,20%		78,61%	
Falta de ajuste	3	1,71	0,23	0,02	1,00
Error puro	9				
Total	17				

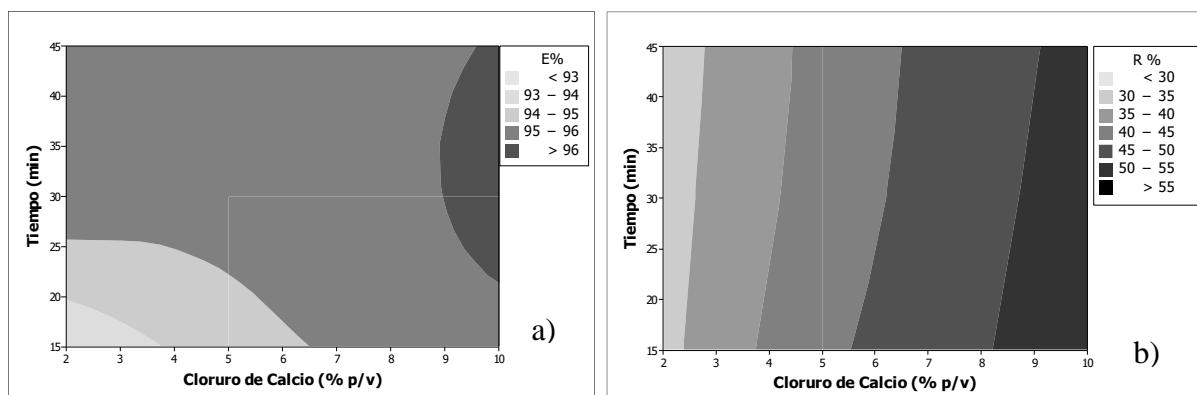


Fig. 1. Gráficas de Contorno: a) eficiencia de encapsulación, b) rendimiento de encapsulación

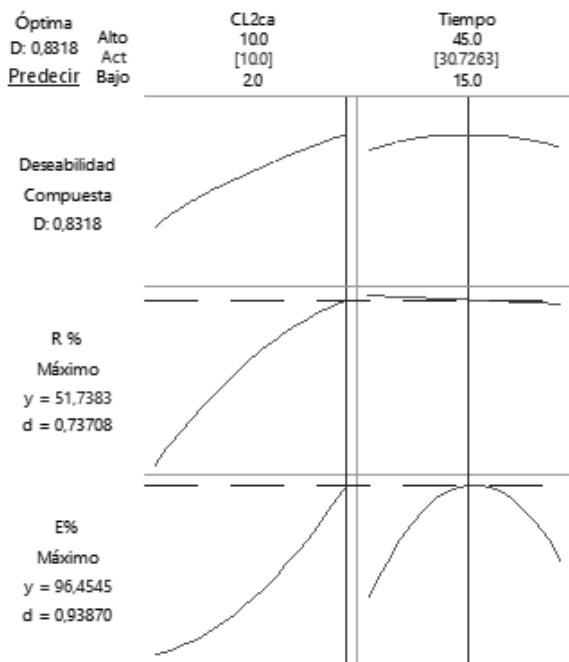


Fig. 2. Gráfica de optimización y deseabilidad

#### 4. Discusión:

En estudios similares se reportaron eficiencias menores (85%) que las obtenidas, con concentración de cloruro de calcio de 1,5% p/v (Benavides et al., 2016); y eficiencias del 83,8% con el uso de un agente emulsionante (Tween-80) (Banerjee et al., 2013). El rendimiento máximo obtenido es similar al reportado por Benavides et al. (2016) de un 60 a 62%. En otro estudio de Ribeiro et al. (1999) se obtuvieron rendimientos del 60-80% con el uso de emulsiones dobles de aceite y agua, además de la incorporación de quitosano, aumentando la complejidad del proceso de esferificación.

#### 5. Conclusión

Se estudió la encapsulación de aceite de pomelo por gelificación iónica externa y extrusión con alginato al 1% p/p y carga de aceite del 2% p/p. Se optimizó el proceso de obtención de las microcápsulas obteniendo el punto óptimo cuando la concentración de cloruro de calcio es del 10% p/v con tiempo de reticulación de 45 minutos. En estas condiciones la eficiencia media fue de  $95,89 \pm 0,04\%$ , y el rendimiento medio de  $56,87 \pm 1,2\%$ .

#### 6. Referencias

- Banerjee, S., Chattopadhyay, P., Ghosh, A., Goyary, D., Karmakar, S. y Veer, V. (2013). Influence of process variables on essential oil microcapsule properties by carbohydrate polymer–protein blends. *Carbohydrate polymers*, 93(2), 691-697. doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.028
- Benavides, S., Cortés, P., Parada, J. y Franco, W. (2016). Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation. *Food chemistry*, 204, 77-83. doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.104
- Jun-xia, X., Hai-yan, Y. y Jian.Y. (2011). Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum Arabic. *Food Chemistry*, 125, 1267–1272. doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.063
- Goh, C. H., Heng, P. W. S. y Chan, L. W. (2012). Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. *Carbohydrate Polymers*, 88(1), 1-12. doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.012
- Hosseini, S., Hosseini, H., Mohammadifar, M., Mortazavian, A., Mohammadi, A., Khosravi-Darani, K., Shojaee-Aliabadi, S. y Khaksar, R. (2013). Incorporation of essential oil in alginate microparticles by multiple emulsion/ionic gelation process. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 582–588. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.09.054

- Lupo Pasin, B., González Azón, C. y Maestro Garriga, A. (2012). Microencapsulación en alginato para alimentos. Tecnologías y aplicaciones. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 3(1), 130-151.
- Pasukamonset, P., Kwon, O. y Adisakwattana, S. (2016). Alginate-based encapsulation of polyphenols from *Clitoria ternatea* petal flower extract enhances stability and biological activity under simulated gastrointestinal conditions. *Food Hydrocolloids*, 61, 772-779. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.06.039
- Ribeiro, A. J., Neufeld, R. J., Arnaud, P. y Chaumeil, J. C. (1999). Microencapsulation of lipophilic drugs in chitosan-coated alginate microspheres. *International journal of pharmaceutics*, 187(1), 115-123. doi.org/10.1016/S0378-5173(99)00173-8
- Smidsrød, O. y Draget, KL (1996). Chemistry and physical properties of alginates. *Carbohydrate Eur* 14:6-13.
- Vasek, O. M., Cáceres, L. M., Chamorro, E. R., & Velasco, G. A. (2015). Antibacterial activity of *Citrus paradisi* essential oil. *Journal of Natural Products*, 8, 16-26.

# Implementación de mejoras físicas y químicas a un sistema de modelado de calidad del aire para la Argentina y su validación, utilizando información satelital.

Physical and chemical improvements and validation of an air quality modelling system for Argentina, using satellite data

Presentación: 22/10/2019

Doctoranda:

**María Fernanda García Ferreyra**

Comisión Nacional de Actividades Espaciales  
fgarciaferrerya@conae.gov.ar

Director/es:

**Gabriele Curci**

**Marcelo Scavuzzo**

**Lidia Otero**

## Resumen

La investigación y el monitoreo de calidad del aire fueron ganando importancia en Argentina y Latinoamérica, principalmente en megaciudades donde la contaminación alcanza niveles críticos. Otro instrumento muy usado en el estudio de la composición atmosférica y sus procesos físicos y químicos, y también para obtener el pronóstico de calidad de aire en una región, es un modelo de transporte químico. Este tipo de modelos estima las condiciones del aire que respiramos, la concentración de contaminantes en el nivel superficial y niveles superiores, y cómo son consumidos/producidos y transportados por las condiciones meteorológicas. El objetivo principal de la tesis es realizar mejoras en el sistema de modelado WRF-CHIMERE-EDGAR, ya implementado anteriormente en Argentina, que consideren una evaluación del sistema utilizando información satelital, y una implementación operativa para brindar pronóstico de calidad del aire a la población. El sistema se compone de un inventario de emisiones antropogénicas global EDGAR, el modelo de predicción numérica del tiempo WRF y el modelo de transporte químico CHIMERE. La evaluación del sistema fue realizada en términos de densidad diaria en columna total atmosférica de NO<sub>2</sub>, CO y espesor óptico de aerosoles, utilizando datos de los sensores OMI, MOPITT y MODIS, respectivamente. El dominio espacial definido incluye a toda la Argentina continental, y el temporal es de marzo a mayo del 2009 para evaluar NO<sub>2</sub> en condiciones de emisiones regulares antropogénicas y al período diciembre 2016 a febrero 2017 para evaluar el destino de la emisión de contaminantes por incendios de vegetación en un gran evento en la Patagonia Nororiental. Para esto último, fue implementado el modelo de emisiones de incendios APIFLAME que estima la tasa de emisión para cada foco de incendios, en función de datos satelitales dinámicos y estáticos que brindan información sobre la ubicación, potencia radiativa, tipo de cobertura vegetal, cantidad de biomasa disponible y factores de emisión. La evaluación del sistema de modelado con información satelital da resultados optimistas en cuanto a la distribución espacial y temporal de los contaminantes presentes en la atmósfera, aunque aún hay una subestimación en las emisiones

producto de los inventarios de emisiones antropogénicas y de incendios. Por otro lado, aún es necesaria una evaluación del perfil vertical de contaminantes. Finalmente, en el sitio de la CONAE <http://meteo.caearte.conae.gov.ar/wrf/chimere.php> ya se encuentra la implementación operativa del Pronóstico Experimental de Calidad del Aire WRF-CHIMERE-EDGAR, junto con la documentación descriptiva y publicaciones relacionadas; esperamos agregar a este sistema la implementación de las emisiones de incendios en los próximos meses.

Palabras claves: modelo de transporte químico, información satelital, sistemas operativos.

## Abstract

Air quality monitoring and research have been gaining importance in Argentina and Latin America, mainly in megacities where pollution reaches critical levels. Another instrument very much used to study the atmospheric composition and its physical and chemical processes, and also to forecast air quality within a region, is a chemical transport model. These type of models estimates the conditions of the air we breath, concentration of pollutants at the superficial level and above, and how they are consumed-produced and transported by the meteorological conditions. The main objectives of the thesis is to improve the WRF-CHIMERE-EDGAR modeling system, already implemented in Argentina, considering a system evaluation using satellite information, and an operative implementation to produce an air quality forecast to population. The systems is integrated by an anthropogenic emission inventory EDGAR, a numerical forecast model WRF and chemical transport model CHIMERE. The system evaluation was performed in terms of daily total column density of NO<sub>2</sub>, CO and atmospheric optical depth, using satellite data from OMI, MOPITT and MODIS sensors, respectively. The spatial domain defined includes all continental Argentina and the period of time were march to may 2009 to evaluate NO<sub>2</sub> in anthropogenic regular emission conditions, and december 2016 to february 2017 to evaluate the faith of vegetation fires pollutants emitted during a huge event in Northeast Patagonia. To do the latter, the APIFLAME fire emission model was implemented, that estimates the emission rate for each fire hot spot using dynamic and static data satellite that bring information about location, radiative power, vegetation cover, available biomass and emission factors. The evaluation of the modeling system with satellite information gives optimistic results about the spatial and temporal distribution of the atmospheric pollutants, though there is an emission subestimation from the emission inventories. Finally, at the CONAE website <http://meteo.caearte.conae.gov.ar/wrf/chimere.php> there is an operative implementation of the Air Quality Experimental Forecast WRF-CHIMERE-EDGAR, along with the descriptive documents and related publications; the fire emission forecast will be available in the next few months.

Keywords: chemical transport model, satellite data, operative systems

## Introducción

La tropósfera es la región de la atmósfera terrestre en la cual generalmente se emiten compuestos químicos antropogénicos, junto con especies bio y geogénicas. Las especies emitidas de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y compuestos sulfurados (SO<sub>2</sub> y otros), sujetas a procesos de físicos y químicos para producir nuevas especies. El producto de mayor interés de estas transformaciones es el ozono troposférico (O<sub>3</sub>) que afecta áreas urbanas, rurales y a la tropósfera en términos globales (Atkinson, 2000; Finlayson Pitts y Pitts, 2000). Debido a que gran parte de la química se lleva a cabo en presencia de luz, los productos oxidados son comúnmente llamados contaminantes fotoquímicos secundarios que pueden ser potencialmente más peligrosos que sus precursores (Jenkin y Clemitshaw, 2000).

La contaminación atmosférica es un fenómeno recurrente en muchas ciudades de Latinoamérica, debido a grandes fuentes industriales; de producción, transporte y consumo de energía; erupciones volcánicas y quema de biomasa a gran escala (OMM, 2012).

Del conocimiento detallado de las emisiones, topografía, meteorología, química y procesos de deposición, se desarrollan modelos matemáticos para predecir las concentraciones de los contaminantes primarios y secundarios en función del tiempo, para distintas regiones (Finlayson Pitts y Pitts, 2000). Un modelo de calidad del aire, igual que uno meteorológico, estima las

condiciones del aire que respiramos a nivel superficial, en cuanto a la presencia y concentración de contaminantes emitidos todos los días. El modelo no sólo muestra cuál es el destino de los contaminantes según las condiciones meteorológicas, sino también cómo se consumen y se producen nuevas especies contaminantes en la atmósfera.

La implementación de un sistema de modelado de calidad del aire, para la obtención del pronóstico diario, es una herramienta importante para los investigadores, las instituciones ambientales gubernamentales, y el público en general porque contribuye al conocimiento de los procesos de transporte regional de contaminantes y su química en la atmósfera.

Hay un número creciente de grupos en Latinoamérica desarrollando y aplicando modelos de calidad del aire (OMM, 2012). Es necesario el monitoreo sistemático de contaminantes atmosféricos para la definición de regulaciones regionales y nacionales de calidad de aire, que debe tener en cuenta factores locales y sociales (OMS, 2006). En general, hay muy pocas mediciones precisas de calidad de aire en Latinoamérica. Muchas veces, la calidad de los datos no es confiable y el acceso a ellos no es tarea fácil (OMM, 2012).

Una implementación inicial del sistema de modelado (García Ferreyra, 2014), que se propone utilizar en este trabajo, fue realizada por la doctoranda en CONAE durante la realización de su maestría AEARTE (FAMAF, UNC). El sistema se compone principalmente de datos del inventario de emisiones antropogénicas global EDGAR (EDGAR, 2011), el modelo de predicción numérica del tiempo WRF (Skamarock et al., 2005) y el modelo de transporte químico CHIMERE (Menut, 2013). Los objetivos de esta tesis son: implementar operativamente el sistema de modelado para la obtención de pronósticos diarios de la calidad del aire en Argentina, según las emisiones antropogénicas y biogénicas regulares y las de eventos particulares, como incendios de vegetación, y realizar la evaluación del sistema de modelado utilizando información satelital.

## Resultados

### *Implementación operativa del sistema de modelado WRF-CHIMERE-EDGAR*

A partir de la primera implementación del sistema compuesto por el inventario de emisiones EDGAR, el modelo numérico WRF y el modelo de transporte químico CHIMERE (García Ferreyra, 2014) se propone la obtención de pronósticos diarios de la calidad del aire para la población argentina, dando información acerca del transporte y química de contaminantes atmosféricos emitidos en nuestro país. Los datos sobre la implementación y parametrizaciones pueden obtenerse de García Ferreyra et al., 2016.

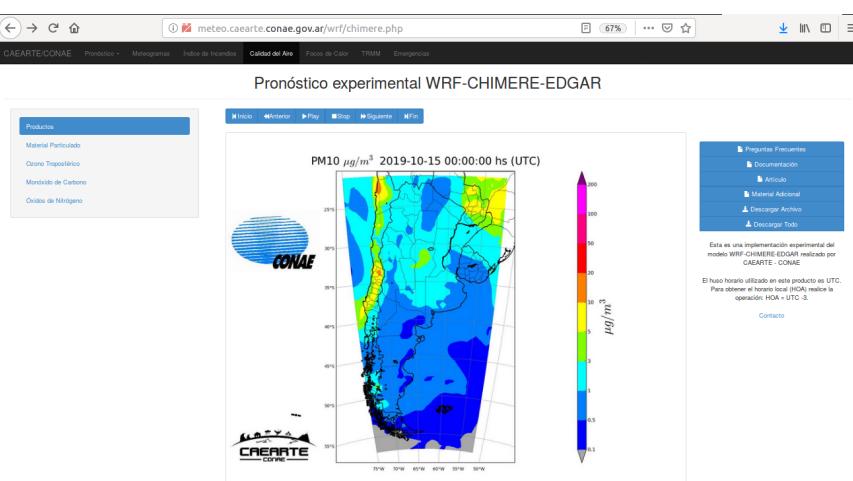


Figura 1. Visualización de sitio web con implementación operativa: Pronóstico Experimental de Calidad del Aire

La operativización del sistema implica la publicación web diaria de un mapa para todo el país, con datos horarios hasta 3 días, de los contaminantes criterio (con mayor impacto en la salud). Además, se producen archivos de descarga de imágenes horarias y por cada especie, en formato JPG, y un archivo CSV con los datos por píxel del primer nivel vertical, horarios, con posición y por especie. El acceso al sitio web se realiza desde <http://meteo.caearte.conae.gov.ar/wrf/chimere.php>, y se encuentra libre para su consulta, descarga de archivos diarios y consulta de material bibliográfico producido a partir de la implementación. La Figura 1 muestra una visualización del sitio.

Esta implementación tiene la intención de promover el debate en esferas de gestión, académica y público en general, acerca de la calidad del aire que respiramos en el país. Tiene por objetivos:

- obtener pronósticos diarios de la calidad del aire para la población argentina, que brinden información del destino de los contaminantes atmosféricos emitidos regularmente en nuestro país;
- promover el uso de modelos de predicción en el país y su mejora continua, en términos de calidad de las bases de datos empleadas y de definición de parametrizaciones, y

- ser un punto de inicio para el desarrollo futuro de sistemas de alerta temprana para la población en caso de desastres naturales (incendios de vegetación, erupciones volcánicas, otros).

### *Implementación de modelos para la estimación de emisiones por incendios de vegetación*

Una mejora sustancial al sistema de modelado es la estimación de emisiones atmosféricas por incendios de vegetación y posterior simulación del destino de estas emisiones según procesos físicos y químicos. Así, se integró al sistema el modelo de emisión de incendios APIFLAME (Turquety et al., 2014) que estima un inventario de emisiones horario dinámico de contaminantes dependiendo del área quemada, el tipo y proporción de combustible consumido y de factores de emisión. Los datos de entrada se obtienen a partir de información satelital derivada del sensor MODIS (Aqua y Terra, NASA), en particular los productos MOD14, MYD14, MCD64, MOD44 y MCD12Q1, y del modelo de densidad de biomasa ORCHIDEE (Krineer et al., 2005) y los factores de emisión (Akagi et al., 2011). Queda aún pendiente la implementación operativa de esta mejora en el Pronóstico experimental de calidad del aire, presentado en la subsección anterior.

### *Evaluación del sistema de modelado con información satelital*

Para evaluar el desempeño del sistema de modelado en términos de comportamiento regional, fueron utilizados productos satelitales de calidad del aire. El producto de la media de la columna troposférica diaria de NO<sub>2</sub> con filtro de nubes a > 40%, obtenido por el sensor OMI a bordo de la plataforma satelital Aura (NASA) fue comparado con la media de la columna de NO<sub>2</sub> de CHIMERE, para el período marzo-mayo del 2009 (Figura 2, García Ferreyra 2016), a la misma hora de paso del satélite. Para ello se interpolaron bilinealmente los datos del producto satelital para integrarlos a la grilla del sistema de modelado.

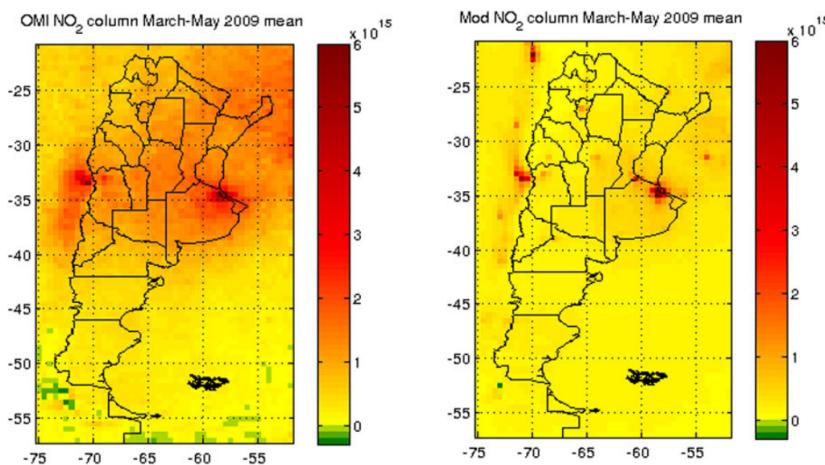


Figura 2. Promedio para el período Marzo-Mayo 2009 de la columna troposférica de NO<sub>2</sub> [moléculas·cm<sup>-2</sup>], obtenido por a) el sensor OMI/Aura (NASA) y b) el sistema de modelado WRF-CHIMERE-EDGAR (García Ferreyra et al. 2016).

Por otro lado, se utilizaron distintas fuentes de información satelital para obtener la distribución espacial diaria y su transporte durante un gran evento de incendios al noreste de la Patagonia Argentina, entre los meses diciembre del 2016 y febrero del 2017 (García Ferreyra et al., 2019). Las densidades de columna total de NO<sub>2</sub> y CO se obtuvieron de los sensores OMI/Aura y MOPITT/Terra (NASA), respectivamente. Ambas especies medidas están presentadas en términos de moléculas·cm<sup>-2</sup>. El espesor óptico de aerosoles (AOD, por sus siglas en inglés), como una medida de la carga de aerosoles en la columna atmosférica, se deriva del algoritmo MAIAC aplicado a los datos del sensor MODIS/Terra y Aqua (NASA), a 0,47 μm con una resolución espacial horizontal de 1 km. La evaluación del producto de AOD fue presentado en la publicación Della Ceca et al., 2018. La comparación entre los productos satelitales y las soluciones del modelo de transporte químico son presentadas en la Figura 3, obtenidas para el mismo día y hora y presentadas con la misma escala de colores. La columna atmosférica considerada para la salida del modelo alcanza los 200 mbar (hasta la tropopausa), mientras que los satélites observan columnas atmosféricas de alrededor de 700 km, desde la superficie, de todas formas, se considera que estas especies emitidas por incendios se encuentran principalmente dentro de la tropósfera.

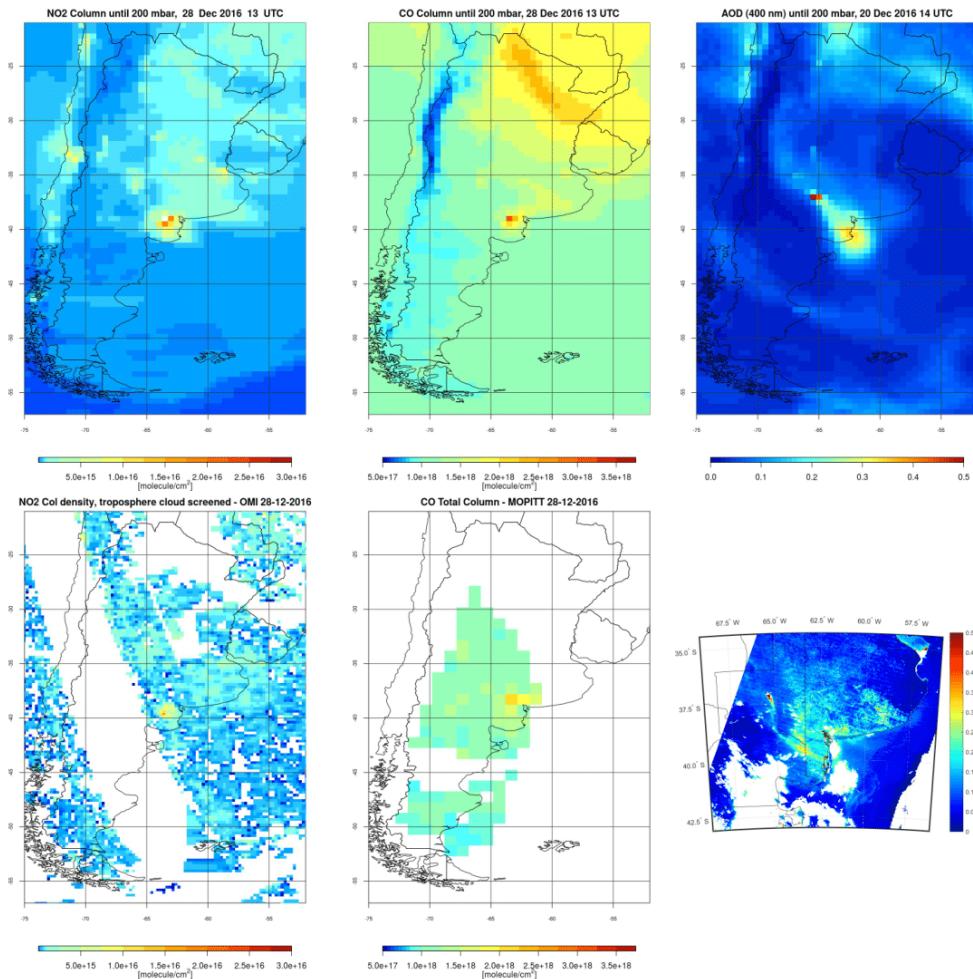


Figura 3. Concentraciones modeladas (arriba) y productos satelitales (abajo). Densidades de columna total de NO<sub>2</sub> (izquierda) y CO (centro), el 28 de Diciembre del 2016, y AOD (derecha), estimado a 400 y 470 nm del día 20 de Diciembre del 2016.

El humo del incendio fue transportado cientos de kilómetros dentro de la capa límite atmosférica y sobre ella. Las estimaciones diarias de NO<sub>2</sub>, CO y AOD, contaminantes típicos de incendios de vegetación, pudieron obtenerse a distintas resoluciones espaciales a partir de los datos medidos por los sensores OMI, MOPITT y MODIS. Aún así, la presencia de nubes, las órbitas y los anchos de barrido son los factores principales responsables de la falta de datos en los productos satelitales usados en este trabajo. El sistema WRF-CHIMERE-APIFLAME fue capaz de reproducir concentraciones de esos contaminantes en la atmósfera y completar la escena en tiempo-espacio.

## Publicaciones internacionales indexadas con referato, derivadas de esta tesis

García Ferreyra, M. F., Curci, G., Della Ceca, L., Otero, L., Ristori, P., Argañaraz, J. P., Germán, A., Lighezzolo, A., Scavuzzo, C. M. (2019). Monitoring air pollution from wildfires using ground data, satellite products and modeling: the austral summer 2016-2017 in Argentina. IEEE IGARSS 2019, 28 Jul- 2 Ago 2019, Yokohama, Japón. *En prensa*.

Represa, N.S., Ojeda, S., Abril, G., Garcia Ferreyra, M.F. Satellite Product Evaluation of the OMI/AURA Sensor for the Nitrogen Dioxide Analysis in the Province of Buenos Aires. (2019) 2018 IEEE Biennial Congress of Argentina, ARGENCON 2018. DOI: 10.1109/ARGENCON.2018.8645993. Conference Paper.

Saffe, J., Garcia Ferreyra, M.F., Poffo, D., Carantd, G.M., Comes, R.A., Rodriguez, A., Martina, A., Ingaramo, R. Biomass fired ash plumes detection and monitoring using the Argentine Meteorological Radar (RMA) (2019) 2018 IEEE Biennial Congress of Argentina, ARGENCON 2018. DOI: 10.1109/ARGENCON.2018.8646299. Conference Paper.

Otero, L.A., Roberto Ristori, P., Garcia Ferreyra, M.F., Aguirre, D., Raponi, M.M., Omar Salvador, J., Delia, R., Martorella, E., Pereyra, A.F., Vilar, O., Brusca, S., Herrera, M.E., Lucas Bali, J., Quel, E.J. Biomass Burning Detection at Comodoro Rivadavia and Trelew on March 1st, 2015 (2019) 2018 IEEE Biennial Congress of Argentina, ARGENCON 2018. DOI: 10.1109/ARGENCON.2018.8646276. Conference Paper.

Della Ceca, L.S., García Ferreyra, M.F., Lyapustin, A., Chudnovsky, A., Otero, L., Carreras, H., Barnaba, F. Satellite-based view of the aerosol spatial and temporal variability in the Córdoba region (Argentina) using over ten years of high-resolution data. (2018) ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing, 145, pp. 250-267. DOI: 10.1016/j.isprsjprs.2018.08.016

Otero, L.A., Ristori, P.R., García Ferreyra, M.F., Herrera, M.E., L.bali, J., Pereyra, A.F., Martorrella, E., Brusca, S., D'elia, R.L., Fierro, V.E., Franchi, G., Vilar, O., Salvador, J.O., Raponi, M.M., J. Quel, E. Seven photometers of the aeronet network installed in the argentine territory: Statistical analysis of the data and characterization of the aerosols. (2018) Anales de la Asociacion Fisica Argentina, 29 (3), pp. 78-82. DOI: 10.31527/analesafa.2018.29.3.78

Garcia Ferreyra, M.F., Curci, G., Lanfri, M. First Implementation of the WRF-CHIMERE-EDGAR Modeling System Over Argentina. (2016) IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing, 9 (12), pp. 5304-5314.

Della Ceca, L., Garcia Ferreyra, M.F., Diez, S., Scavuzzo, C.M. Integration of spatial data for atmospheric pollutants monitoring during fires. (2016) 2016 IEEE Biennial Congress of Argentina, ARGENCON 2016, pp. 298-309. DOI: 10.1109/ARGENCON.2016.7585373. Conference Paper.

## Referencias

- Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M. J., Reid, J. S., Karl, T., Crounse, J. D., y Wennberg, P. O. (2011) Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 4039-4072. doi: 10.5194/acp-11-4039-2011.
- Atkinson, R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric Environment, 34, 2063-2101.
- Della Ceca, L. S., García Ferreyra, M. F., Lyapustin, A. Chudnovsky, A., Otero, L., Carreras, H., y Barnaba, F. (2018) Satellite-basedview of the aerosol spatial and temporal variability in the Córdoba region (Argentina) using over ten years of high-resolution data. ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing, vol. 145, pp. 250-267.
- Dennis, R., Fox, T., Fuentes, M., Gilliland, A., Hanna, S., Hogrefe, C., Irwin, J., Rao, R., Scheffe, R., Schere, K., Steyn, D. y Venkatram, A. (2010). A framework for evaluating regional-scale numerical photochemical modeling systems. Environmental Fluid Mechanics, 10(4), 471-489.
- EC-JRC/PBL (2011). EDGAR version 4.2. <http://edgar.jrc.ec.europa.eu/>.
- Finlayson-Pitts, B. J. y Pitts, J. (2000). Theory, experiments, and applications, in: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, primera edición, San Diego, Academic Press.
- García Ferreyra, M. F. (2014). *Obtención de mapas de calidad de aire, a través de la implementación y primera aplicación del modelo de transporte químico CHIMERE sobre Argentina*. Tesis de Maestría.
- García Ferreyra, M. F., Curci, G. y Lanfri, M. (2016). First Implementation of the WRF-CHIMERE-EDGAR Modeling System Over Argentina. IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing, 9(12), 5304-5314. doi:10.1109/JSTARS.2016.2588502.
- García Ferreyra, M. F., Curci, G., Della Ceca, L., Otero, L., Ristori, P., Argañaraz, J. P., Germán, A., Lighezzolo, A., Scavuzzo, C. M. (2019). Monitoring air pollution from wildfires using ground data, satellite products and modeling: the austral summer 2016-2017 in Argentina. IEEE IGARSS 2019, 28 de julio al 2 de agosto 2019, Yokohama, Japón. En prensa.
- Jenkin, M. E. y Clemitschaw, K. C. (2000). Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. Atmospheric Environment, 34: 2499-2527.
- Krinner, G., Viovy, N., de Noblet-Ducoudre, N., Ogee, J., Polcher, J., Friedlingstein, P., Ciais, P., Sitch, S., and Prentice, I. C. (2005). A dynamic global vegetation model for studies of the coupled atmosphere-biosphere system, Global. Biogeochem. Cy., 19, GB1015, doi: 10.1029/2003GB002199.
- Menut L, Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Beekmann, M., Blond, N., Colette, A., Coll, I., Curci, G., Foret, G., Hodzic, A., Mailer, S., Meleux, F., Monge, J. L., Pison, I., Siour, G., Turquety, S., Valari, M., Vautard, R., y Vivanco, M. G. (2013). CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling. Geoscientific Model Development, 6, 981-1028, doi:10.5194/gmd-6-981-2013.
- OMM. (2012). Impacts of Megacities on Air Pollution and Climate. Organización Mundial de Meteorología Chair Publications Board. Geneva, Switzerland.
- OMS. (2006). Air quality guidelines of WHO for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Global update 2005. Organización Mundial de la Salud.
- Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Wang, W., y Powers, J. G. (2005). A description of the advanced research WRF version 2 (No. NCAR/TN-468+ STR). National Center For Atmospheric Research Boulder Co Mesoscale and Microscale Meteorology Div.
- Thunis, P., Pederzoli, A. y Pernigotti, D. (2012). Performance criteria to evaluate air quality modeling applications. Atmospheric Environment, 59, 476-482, 2012.
- Turquety, S., Menut, L., Bessagnet, B., Anav, A., Viovy, N., Maignan,F., y Wooster, M. (2014). APIFLAME v1.0: high-resolution fire emission model and application to the Euro-Mediterranean region. Geoscientific Model Development, vol. 7, no. 2, pp. 587-612, 2014.

# Mejoramiento de los parámetros en la elaboración de una bebida fermentada de sorgo símil cerveza

## Parameters improvement in the brewing process with unmalted sorghum

Presentación: 00/00/0000

Doctorando:

**Ing. Laura Cecilia Gómez Pamies**

Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Resistencia

[lauragomezpamies@hotmail.com](mailto:lauragomezpamies@hotmail.com)

Director/es:

**Dra. Ing. Elisa Inés Benítez**

### Resumen

En el uso de granos alternativos para elaborar bebidas fermentadas para personas celíacas, como el sorgo, puede partirse de granos malteados o sin maltear. Aquí se presentan los estudios realizados a sorgo sin maltear para lograr la disminución de taninos del grano y mejorar el desarrollo de FAN (Free Amino Nitrogen) del mosto durante el macerado. El proceso de elaboración de esta bebida consiste en un pretratamiento de los granos, constituido por etapas de sanitización, extracción de taninos y tratamiento químico. Luego un proceso de decocción que permite la gelatinización del almidón y, a continuación, el proceso de maceración con escalones de temperatura y el uso de dos enzimas exógenas, amilasa y papaína. El sorgo (*Sorghum bicolor*) de la región nordeste de Argentina se caracteriza por su alto contenido en taninos, que, en el proceso de elaboración de la bebida, se unen a las enzimas alfa-amilasa y limitan su acción durante el macerado. Es por este motivo que se debe reducir la concentración de taninos para no comprometer el rendimiento del proceso.

Para esto, se realizó una primera extracción con agua caliente y luego pretratamientos durante 2 y 4 días con soluciones diluidas de hidróxido de sodio 0,1%, hipoclorito de sodio 0,5% y agua destilada como blanco. El acondicionamiento durante 4 días se realizó sin cambiar las soluciones en el lapso de tiempo propuesto, sin embargo, para el caso de 2 días, se realizó la prueba con y sin recambio de las soluciones cada 12 horas. Se encontró que el procedimiento que logra una mayor reducción de la cantidad de taninos en el sorgo es el pretratamiento con hipoclorito de sodio durante 4 días.

Para mejorar los niveles de FAN del mosto se realizó un diseño experimental con dos concentraciones de alfa amilasa (2 y 3% en peso de granos secos), tres concentraciones de papaína (0,5; 1 y 1,5 g/kg de sorgo seco) y también en ausencia total de enzimas. El análisis estadístico indica que existe un efecto de interacción entre las enzimas durante la maceración. Se encontró un valor máximo de FAN de 11,39mgN/l con el uso de 1,5g/kg de papaína y 3% de alfa amilasa ( $p < 0,05$ ), sin embargo, aún este valor de FAN no es suficiente para una correcta fermentación del mosto. Esto puede deberse a la interacción de las enzimas durante el proceso, insuficiente cantidad de las mismas o baja gelatinización del almidón.

Palabras claves: aminoácidos, taninos, celíacos, enzimas.

## Abstract

In using alternative grains in brewing for people with celiac disease, such as sorghum, malted or unmalted grains could be used. Here, studies using unmalted sorghum aimed to reduce grain tannins and improve wort FAN (Free Amino Nitrogen) development during mashing are presented. The brewing process starts with a pretreatment of the grains, which consists in sanitization, tannin extraction and chemical treatment. This is followed by a decoction, which enables gelatinization of the starch to proceed, and then the mashing process using temperature steps and the addition of two exogenous enzymes, amylase and papain. Sorghum (*Sorghum bicolor*) of the northeast region in Argentina is characterized for its high tannin content. Compounds which are able to bind amylase enzymes in the brewing process, limiting their action during mashing. For this reason, it is necessary to reduce tannin concentration in order to not compromise the process performance.

For this purpose, a first extraction using hot water was made followed by pretreatments during 2 and 4 days with dilute solutions of sodium hydroxide 0,1%, sodium hypochlorite 0,5% and distillate water as control. The 4-days conditioning was made without solvent replacement. However, the 2-days pretreatment process was made with and without solvent replacement every 12 hours. It was found that the procedure with sodium hypochlorite during 4 days was the one that achieves the best tannin reduction.

In order to improve FAN levels, an experimental design using two concentrations of alpha amylase (2 and 3% of dry grain weight), three concentrations of papain ((0,5; 1 y 1,5 g/kg dry sorghum) and no enzymes (control), was performed. The statistical analysis indicates an interaction effect between enzymes during mashing. The maximum FAN value was 11,39mgN/l, using 1,5g/kg papain and 3% alpha amylase ( $p < 0,05$ ); however, this value is still not enough for a correct fermentation of the wort. This could be due to the interaction of the enzymes during the process, insufficient amount of enzymes, or a poor gelatinization of starch.

Keywords: amino acids, tannins, celiac, enzymes.

## Introducción

La Celiaquía es una enfermedad autoinmune que actualmente afecta aproximadamente al 1% de la población del país (Hager, et al., 2014). No tiene cura y solo puede tratarse eliminando el gluten de la dieta del paciente. Debido a que el sorgo es un cereal naturalmente libre de gluten, se plantea el desarrollo de una bebida fermentada símil cerveza a partir de este grano, cuya explotación en la región es prácticamente nula.

La elaboración de bebidas símil cerveza a partir de sorgo sin maltear requiere la utilización de enzimas exógenas y programas específicos de maceración (Holmes, et al., 2017). En este trabajo se presentan los análisis para el mejoramiento de los niveles de FAN (Free Amino Nitrogen) durante el macerado y la reducción de los taninos durante el pretratamiento.

FAN implica la cantidad de nitrógeno de aminoácidos disponibles para las levaduras durante la fermentación (Abernathy, et al., 2009). Para que ésta sea eficiente, se requiere un nivel óptimo de 150mg/l, mientras que un valor por debajo implica fermentaciones lentas e incompletas y aparición de compuestos indeseados (Dlamini, et al., 2015).

Por otro lado, el sorgo de la región chaqueña se caracteriza por tener alto contenido de taninos, cuya concentración se correlaciona de manera negativa con los azúcares fermentables y FAN en el mosto. Esto se debe a la interacción de los taninos y las enzimas en el macerado, formando complejos irreversibles (Adetunji, et al., 2013). Esto puede ser preventido con pretratamientos químicos (Adetunji, et al., 2014).

## Metodología

### Extracción de polifenoles y taninos

Los granos de sorgo se sanitizaron con solución de hipoclorito de sodio al 0,5% durante 30 minutos, luego se trajeron los taninos añadiendo agua destilada en una relación 3:1 respecto al peso de los granos, y manteniendo a 75°C durante 2 horas. Luego se retiró el agua resultante, concentrada en polifenoles y taninos.

### Pretratamientos

Se probaron tratamientos con tres solventes: agua destilada (blanco), hipoclorito de sodio 0,5% v/v (NaClO) e hidróxido de sodio 0,1% p/v (NaOH), usando una relación 1:1 de muestra húmeda y solvente en cada caso. Para cada solvente se realizaron tres pruebas según la duración el período de tratamiento: 4 días sin recambio de solvente (4d), y durante 2 días sin recambio (2dSR) y con recambio cada 12 horas (2dCR).

## Gelatinización

A continuación, se realizó el ablandamiento del grano y la gelatinización del almidón, hirviendo las muestras pretratadas con agua destilada en una relación 1:2 durante una hora.

## Maceración y cocción

El sorgo gelatinizado se enfrió hasta 50°C y se llevaron las muestras a un baño calefactor de laboratorio para proceder a la maceración. El proceso de macerado se llevó a cabo siguiendo los escalones de tiempo-temperatura descriptos por Ogbonna (Ogbonna, 2011) con algunas modificaciones en las temperaturas de trabajo. Se utilizaron tres escalones: 50 minutos a 50°C, 30 minutos a 60°C y 20 minutos a 70°C. Al comienzo de la maceración se añadieron las enzimas. Se probaron dos enzimas: alfa amilasa (Alphamalt VC, 5000SKB) en concentraciones del 2 y 3% en peso y papaína (Biopack, 30000U/mg) en concentraciones de 0,5; 1 y 1,5 g/kg de sorgo. También se probó en ausencia de enzimas.

Luego de la maceración, se filtraron las muestras en tamiz grueso, obteniéndose los mostos, que se llevaron a cocción durante una hora. Al final de la cocción se leyó la concentración de azúcares en grados Brix con refractómetro manual.

## Análisis químicos

Se realizaron ensayos de aminoácidos libres (FAN) por el método Mebak (MEBAK, 2013) y de proteínas por el método Bradford (Bradford, 1976) a las muestras de mostos, mientras que a las muestras resultantes de los pretratamientos se les realizaron ensayos de polifenoles mediante el método de Folin-Ciocalteau (Singleton, et al., 1999) y de taninos mediante el método de HCl-Vainillina (Burns, 1971).

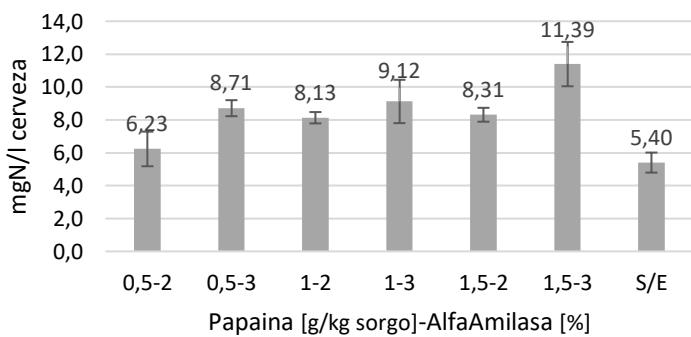
## Resultados

### Grados brix

Un valor de 10°Bx es un estándar de concentración de azúcares en el mosto capaz de brindar un valor aproximado de alcohol 4% v/v de producto final (Bamforth, 2003). El valor máximo obtenido en el diseño corresponde al uso de las máximas concentraciones de enzimas y es de 3°Bx. En ninguno de los casos la concentración de azúcares es suficiente, esto puede deberse a una incompleta etapa de gelatinización al comienzo del proceso, lo que no permitió que se hidrolizara el almidón durante la etapa del macerado, al no estar disponible.

### FAN

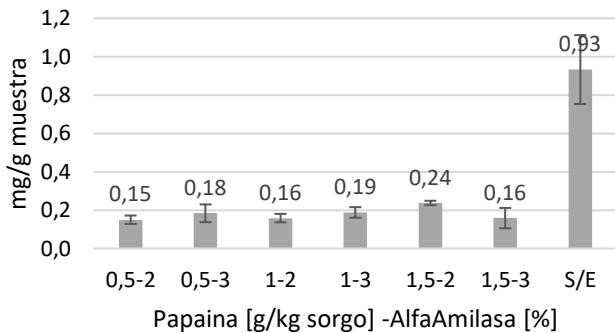
Según el análisis de la varianza, existe efecto de la interacción entre las dos enzimas ( $p<0,05$ ). El de mayor valor obtenido es de 11,39mgN/l y diferente significativamente a las demás según el test de Duncan. Sin embargo, todavía se encuentra muy por debajo del nivel óptimo necesario para una correcta fermentación que corresponde a 150mg/l (Dlamini, et al., 2015).



**Figura 1.** Contenido de FAN en mostos de sorgo utilizando dos enzimas: papaína y alfa amilasa.

### Proteínas

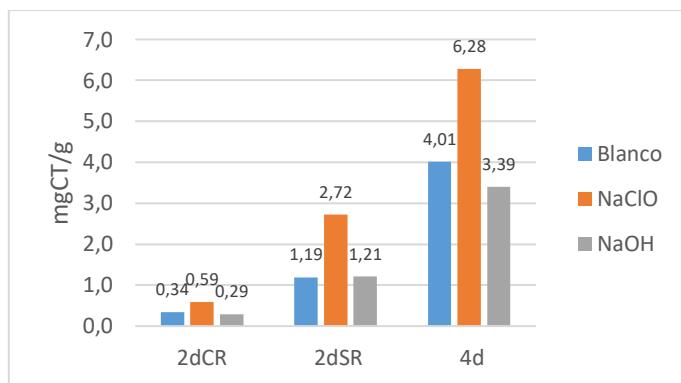
Se puede observar en los resultados un valor muy alto de proteínas en la prueba sin enzimas, que coincide con el menor valor de FAN, ya que, en este caso, las proteínas no se hidrolizan a aminoácidos y péptidos durante la maceración.



**Figura 2.** Contenido de proteínas en mostos de sorgo utilizando dos enzimas: papaína y alfa amilasa.

### Taninos

Para todos los solventes, aumenta la extracción de taninos con el número de días de tratamiento y en todos los casos, el hipoclorito de sodio es el solvente que mayor cantidad de taninos extrae. De la prueba con recambio también se puede concluir que la extracción de taninos lleva un tiempo mayor a las 12 horas.



**Figura 3.** Extracción de taninos con agua destilada (Blanco), hipoclorito de sodio (NaClO) e hidróxido de sodio (NaOH) como solventes para 2 días (con y sin recambio) y 4 días.

## Conclusiones

Si bien el sorgo colorado sin maltear es una buena opción para utilizarse como materia prima en la elaboración de esta bebida, deben utilizarse enzimas exógenas (tanto amilasas como proteasas) para lograr un mosto con parámetros óptimos para una fermentación correcta.

En este trabajo se pudo verificar la importancia de la hidrólisis enzimática durante el macerado para el desarrollo de azúcares fermentables y aminoácidos libres en el mosto obtenido a partir de sorgo sin maltear. Se concluye la importancia, en primer lugar, de una eficiente gelatinización del almidón debido a que si este proceso no es completo se producen mostos muy viscosos, difíciles de trabajar y con poca disponibilidad de proteínas y almidón capaces de ser hidrolizables. Entonces, se debe mejorar inicialmente el proceso de gelatinización para luego ajustar la concentración de enzimas óptima que permitan obtener valores de grados Brix y concentración de FAN para una fermentación completa, correcta y eficiente.

Por otro lado, el alto contenido de taninos del sorgo hace que no sea posible hacer cerveza sin tratamiento para inactivarlos. Si bien el hipoclorito de sodio es el solvente que más taninos logra extraer durante el pretratamiento, se sabe que los oxida dando productos indeseables para el color de la cerveza, por lo tanto, el hidróxido de sodio es un buen solvente para un pretratamiento ya que mantiene la capacidad antioxidante de los polifenoles en solución mientras que polimeriza los taninos evitando que interfieran con proteínas.

## Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Resistencia por el apoyo financiero para realizar las investigaciones.

## Referencias

- Abernathy, D., Spedding, G. & Starcher, B., 2009. Analysis of Protein and Total Usable Nitrogen in Beer and Wine Using a Microwell Ninhydrin Assay. *Journal of the Institute of Brewing*, pp. 122-127.
- Adetunji, A., Duodu, K. & Taylor, J., 2014. Inactivation of tannins in milled sorghum grain through steeping in dilute NaOH solution. *Food Chemistry*, pp. 225-232.
- Adetunji, A., Khoza, S., De Kock, H. & Taylor, J., 2013. Influence of sorghum grain type on wort physico-chemical and sensory quality in a whole-grain in commercial enzyme mashing process. *Journal of the institute of brewing*, pp. 156-163.
- Bamforth, C., 2003. *Beer: tap into the art and science of brewing*. 2da ed. New York, USA: Oxford.
- Bradford, M., 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, pp. 248-254.
- Burns, R., 1971. Method for estimation of tannin in grain sorghum. *Agronomy Journal*, pp. 511-512.
- Dlamini, B., Buys, E. & Taylor, J., 2015. Effect of sorghum type and malting on production of free amino nitrogen in conjunction with exogenous protease enzymes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, pp. 417-422.
- Holmes, C., Casey, J. & Cook, D., 2017. Mashing with unmalted sorghum using a novel low temperature enzyme system: Impacts of sorghum grain composition and microstructure. *Food Chemistry*, pp. 324-334.
- MEBAK, 2013. *Wort, Beer, Beer-based beverages*. Freising-Weihenstephan: s.n.
- Ogbonna, A., 2011. Current development in malting and brewing trials with sorghum in Nigeria: a review. *Journal of the Institute of Brewing*, pp. 394-400.
- Singleton, V., Orthofer, R. & Lamuela-Raventos, R., 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin Ciocalteau reagent. *Methods in Enzymology*, pp. 152-178.

# Optimización de Layout de Planta, Síntesis y Topografía de Playas de Almacenamiento

## Optimization of Plant Layout, Tank Farm Synthesis and Topography.

Presentación: 10/10/2019

### Doctorando:

**Santiago Orellano**

CAIMI (Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería), Universidad Tecnológica Nacional (FRRo).  
sorellano@frro.utn.edu.ar

### Directores:

**Nicolás José Scenna**

**Néstor Hugo Rodríguez**

### Resumen

A través del presente trabajo se presentan modelos de programación mixta entera lineal (MILP), con el objetivo optimizar por un lado la síntesis de la playa de almacenamiento de sustancias peligrosas (en este caso inflamables) considerando la posibilidad de incendio de trinchera (trench fire) y por otro, la distribución del layout general de planta donde dicha playa se integra. Se incluye además la adaptación y vinculación de ambos modelos a través de su ejecución secuencial, pretendiéndose la minimización de los costos asociados al diseño del layout y a la playa de almacenamiento contemplando el riesgo.

Se incluye además la aplicación de esta metodología y los modelos a un caso de estudio particular, la optimización del layout de una planta de biodiesel con una producción de 720 Ton/día incluyendo la optimización rigurosa de la playa de tanques de metanol.

**Palabras claves:** Layout de Planta, Almacenamiento de Sustancias Combustibles, Seguridad de Procesos, MILP.

### Abstract

- Mixed Integer Linear Program (MILP) models are proposed in this work with the objective of optimize both, the dangerous substances tank farm synthesis (in this case flammable) considering the possibility of trench fire and the general plant layout where this farm is included. It's also included the adaptation and connection between both models using a sequential methodology. Through this, it's pretended to minimize the costs associate to the general layout design and to the tanks farm considering risks.

This methodology with the models is applied to a particular case of study that is included here. It's a biodiesel plant layout optimization with a production of 720 tons per day including the rigorous optimization of the methanol tank farm considering the trench fire possibility.

**Keywords:** Plant Layout, Fuel Tank Farm, Process Plant Safety, MILP.

### Introducción

La mayoría de las investigaciones previas en el campo del diseño de la distribución de planta generalmente se basaban en experiencias personales. En las últimas décadas, se publicaron diversos artículos que intentaron resolver el problema del layout a través de programación matemática y de la aplicación de técnicas de optimización. Surgieron entonces, dos corrientes bien diferenciadas. Por un lado, se utilizaron métodos determinísticos de optimización (con la limitación de la cantidad de unidades de proceso posibles a tratar) y por otro, se aplicaron técnicas de optimización heurísticas (Genetics algorithm, Bat Methaheuristics algorithm, Tabu Search, Simulated annealing, entre otras), con la limitación de no poder garantizar los atributos de la solución óptima obtenida.

Es importante remarcar que, en las últimas décadas, se ha impuesto considerar la sostenibilidad de los procesos; lo cual, entre otros factores, implica seguridad operativa y de diseño de los mismos. Entre los enfoques más

importantes y consolidados en las últimas dos décadas podemos citar las estrategias de diseño utilizadas para la incorporación de la filosofía de diseño inherentemente seguro o bien de diseño basado en riesgo.

Entre los principios del diseño inherentemente seguro se hace especial énfasis en la minimización de los inventarios de sustancias con cierto riesgo asociado. Casal (2008) realiza un análisis histórico de los accidentes en la industria, determinando que el 17 % de los mayores accidentes en la industria de proceso ocurrieron o involucraron a las instalaciones de almacenamiento. Incluso la NFPA (Nacional Fire and Protection Association de los Estados Unidos) reportó que en 2009 el 13 % de los mayores incendios accidentales ocurrieron en tanques de almacenamiento. Estos números reflejan el riesgo asociado a las playas de almacenamiento, y por lo tanto la necesidad de un tratamiento adecuado. Sin embargo, existen muy pocos trabajos orientados a la determinación de la estructura de la playa de almacenamiento considerando el diseño basado en riesgos; y menos aún que intenten vincular este diseño con modelos de optimización de layout, cuando en realidad son problemas estrechamente relacionados. En general, la vinculación entre etapas tempranas del diseño de procesos y la optimización de layout es un campo de investigación poco explorado y muy prometedor.

A través de este trabajo se presentan los avances logrados en el marco de la tesis doctoral “Metodología para la Optimización de Layout y Síntesis de Procesos Considerando el Riesgo Tecnológico”. Se aborda la problemática de integrar el problema de minimización del riesgo inherente a las playas de almacenamiento de sustancias peligrosas (por ejemplo, combustibles) con el problema de la optimización del layout de planta. Se parte para ello de dos modelos de optimización determinísticos: por un lado, un modelo mixto entero lineal (MILP) que permite determinar el número óptimo de tanques, su distribución en el espacio, la forma de construcción del endicamiento (decisiones acerca de la construcción de paredes divisoras del dique), entre otras (Orellano et al., 2019 a) y, por otra parte, una estrategia de optimización del layout de planta en base a programación matemática (Orellano et al., 2018). Se incluye la estrategia de resolución utilizada en Orellano et al., (2019 b).

## Desarrollo

Se propone una estrategia de resolución secuencial. La primera etapa consiste en la optimización del layout de la playa de tanques. Dada esta configuración, se optimizan en una segunda etapa los distintos sectores del complejo industrial, donde se incluye la disposición de tanques óptima obtenida en la etapa anterior.

En el modelo de optimización de síntesis de la playa se considera, además de los costos directamente vinculados con la misma, el costo del área exterior potencialmente afectada debido a la ocurrencia de un accidente (en este caso el área sujeta a una radiación superior a  $15 \text{ Kw/m}^2$  frente a la ocurrencia de un trench fire). Este flujo calorífico se establece considerando el límite propuesto por Landucci et al. (2009) para evitar la ocurrencia de efecto dominó. Se compatibilizan de esta manera las funciones objetivo utilizadas en ambas etapas secuenciales de resolución.

### Caso de Estudio

Se propone a modo ejemplificador de los modelos y de la metodología utilizada el diseño del layout general de una planta de biodiesel. La misma tiene especificada como objetivo de diseño una producción de 720 Ton/día. Dada la estructura del proceso y los parámetros de operación de la planta, es posible simular la misma, y obtener mediante resolución de los balances de materia y energía los consumos de materias primas y producción de subproductos. Estableciendo un inventario para 7 días de producción, se adoptan los siguientes volúmenes de almacenamiento: aceite: 5740 m<sup>3</sup>, metanol: 1000 m<sup>3</sup>, glicerina: 1000 m<sup>3</sup>, biodiesel: 5740 m<sup>3</sup>.

Con respecto a la presencia de calles de circulación interna o pasajes peatonales, se podrían considerar distintas alternativas –ver Orellano et al. (2018)– o bien establecerse distanciamientos mínimos entre los diferentes sectores, dejando espacio suficiente para la posterior incorporación de las calles, obteniéndose layouts más económicos. Es importante la circulación interna de camiones asociada al transporte de sustancias peligrosas, la definición de zonas para carga y descarga, entre otras, como se pueden apreciar en Ponzone et al. (2019). Las distancias mínimas entre las secciones de planta, a excepción de la playa de tanques de metanol, fueron adoptadas de acuerdo a los distanciamientos mínimos establecidos por la secretaría de energía en la resolución 1296/2008. La playa de tanques de metanol fue diseñada de acuerdo al modelo de optimización mencionado y la distancia de impacto es función de este diseño adoptado. A continuación, se desarrolla la metodología propuesta para resolver el problema.

#### Primera Etapa. Modelo de Optimización de la Playa de Almacenamiento

En esta etapa se optimiza una función económica (costo) considerando la vulnerabilidad del entorno (radiación límite); a través de la implementación en un modelo MILP, el cual es resuelto en GAMS. Este modelo contiene 1224 variables (920 binarias, 71 discretas y 233 continuas); 9881 restricciones (721 igualdades y 9160 desigualdades) y es resuelto con el solver SCIP en 3 minutos, 15 segundos. El costo de la playa de tanques tiene en cuenta el terreno, el

endicamiento y los tanques. Si existen tanques embebidos en la llama, se considera, además, el costo de reposición de los mismos (ponderado por su probabilidad de ocurrencia).

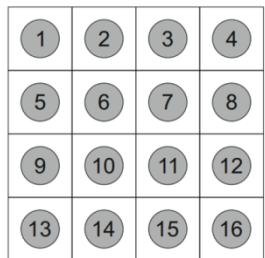
El campo de radiaciones en el exterior de la playa de tanques (dada una potencial fuga y posterior incendio del combustible derramado), ha sido calculado a través de un modelo, asegurando estimaciones conservadoras para la determinación del campo de iso-radiación a un nivel especificado. En el modelo de optimización, este campo ha sido aproximado a través de un octágono irregular con el objetivo de considerar el efecto de borde característico del incendio de charcos contenidos/endicados (trench fire) sin perder la linealidad del modelo de optimización (Figura 1). Para mayor detalle del modelo ver Orellano et al. (2019 a).



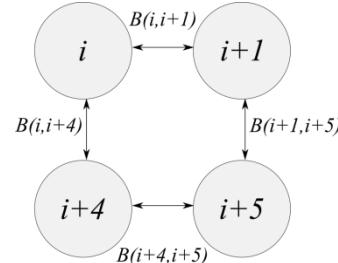
**Figura 1.** Campos de iso-radiación

La legislación aplicable al almacenamiento de sustancias potencialmente peligrosas establece restricciones que limitan la distancia entre tanques y el volumen del endicamiento que los contiene. La ley 13.660 aplicable a playas de almacenamiento de combustibles, establece en los artículos 321 y 329 estas restricciones, que fueron incluidas en el modelo de optimización.

Dado un volumen de sustancia a almacenar, la estructura de la playa de tanques óptima se deriva de la "superestructura" mostrada en la Figura 2. Esto es, se establecen 16 tanques (subdivisión máxima del inventario total a almacenar) en los cuales podría almacenarse la sustancia adoptando una figura simétrica de no más de 4 tanques en línea. Debe remarcarse que el impacto externo se reduce al dividir el inventario que provoca el incendio, pero aumenta el costo de la instalación de almacenamiento. Se ha definido, para el modelado matemático de la playa de tanques, una variable binaria asociada a cada tanque que indica la presencia o ausencia del mismo. El manejo de las variables binarias puede observarse en detalle en Orellano et al. (2019 a).



**Figura 2.** Esquema base



**Figura 3.** Esquema de grafo

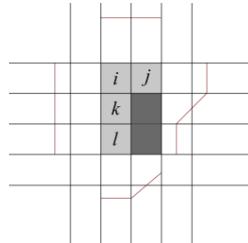
Los tanques se han numerado comenzando desde la esquina superior izquierda, y la presencia de endicamientos se ha modelado a través de un grafo en el que los nodos del mismo representan a los tanques, y los arcos a las paredes del endicamiento presentes entre ambos (Figura 3).

Es preciso mencionar que se ha realizado la simplificación (considerando que los tanques pueden agruparse en distintos endicamientos) forzando que cada endicamiento cuente con el mismo número de tanques. Esto simplifica el problema ya que las dimensiones de cada endicamiento no resultan una función lineal del número de tanques que contiene. Esta, además de simplificar el modelo, representa una disminución de los costos de construcción.

Se ha adoptado el valor de  $P=10^{-4}$  (tanque.año) $^{-1}$  (HSE-UK, 2012), para la tasa de fallas para derrames en tanques con contenido inflamable. Considerando la probabilidad de falla de un tanque independiente de la del resto, entonces la probabilidad de que uno de un conjunto de tanques falle (fuga), es fácilmente calculable. A partir de esto, es posible cuantificar en términos económicos la destrucción provocada, ponderada por la probabilidad de ocurrencia, y su consecuente inclusión en la función objetivo.

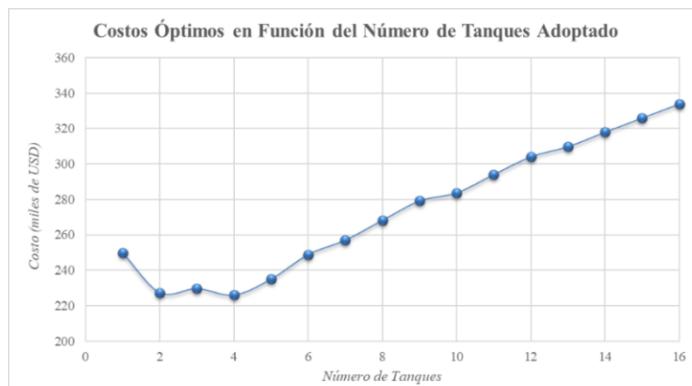
En cuanto a la "vulnerabilidad del espacio exterior" de la playa, se utilizó el modelo de radiación previamente mencionado para calcular el área externa sujeta a una radiación superior o igual a la fijada para evitar efecto dominó ( $15 \text{ Kw/m}^2, t \geq 10 \text{ min}$ ). El cálculo del área se realizó a través de la categorización de la misma en tres y la adición de estas tres categorías en la variable  $A_{ext}$ . En el algoritmo llevado a cabo, para evitar la pérdida de generalidad y la

contabilización por duplicado de las áreas sujetas a niveles de radiación superiores a los fijados causados por más de un frente de llama, se calculó el área externa a través de los siguientes pasos: en primer lugar, se enmarca la playa (cualquiera sea la forma obtenida) en un rectángulo y se calcula el área interior del rectángulo no ocupada por la playa. En segundo lugar, una vez enmarcada la playa, se calcula el área externa normal a los lados, determinando los puntos extremos sobre rectas horizontales y verticales (Fig. 4). Como mencionamos anteriormente, una buena aproximación para los puntos de iso-radiación en los vértices de los endicamientos se puede realizar a través de rectas. Esta área determinada entre los valores extremos horizontales y verticales, representa superficies triangulares, siendo ésta, la última etapa del cálculo.



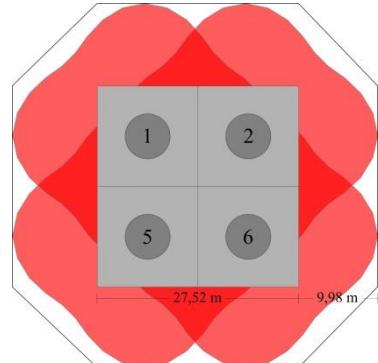
**Figura 4.** Cálculo del área

La función objetivo incluye el costo (anualizado) de los tanques; del área ocupada (terreno y construcción de la base del endicamiento); costo de construcción de las paredes del endicamiento, de cañerías, el asociado a la vulnerabilidad interna de la playa y el área externa a la playa sujeta a un nivel de radiación superior a  $15 \text{ Kw/m}^2$ . El problema se resuelve paramétricamente en cuanto al número de tanques y la cantidad que se disponen por endicamiento (Orellano et al., 2019 a). El modelo implementado brinda como resultado las distintas disposiciones óptimas (número de tanques y modo en que se agrupan), indicadas en las siguientes figuras. En la Figura 5.(a) se observa el costo óptimo de la disposición de la playa de almacenamiento para distintos números de tanques considerados. Se observa, la presencia de un óptimo para  $n_{tot}$ : 4 tanques. La distribución óptima asociada a  $n_{tot}$ : 4 se muestra en la Figura 5.(b), observándose la existencia de las paredes intermedias divisoras en el dique (en la solución óptima).



**5.(a)** Costos óptimos de la playa de tanques de metanol

**Figura 5.** Resultados



**5.(b)** Distribución óptima

## Segunda Etapa. *Modelo de Optimización del layout*

La optimización del layout del complejo industrial se realizó a través de la implementación de un modelo MILP, el cual es resuelto en GAMS. Para los datos disponibles en este caso de estudio, y los datos óptimos obtenidos para la playa de almacenamiento en la primera etapa de la optimización, se procede a continuación a resolver el modelo de optimización del layout global. Este modelo contiene 447 variables (189 binarias y 258 continuas); 1061 restricciones (85 igualdades y 976 desigualdades) y es resuelto con el solver SCIP en tiempos inferiores a 19 minutos. Se enumeran a continuación, ciertas particularidades del modelo de optimización:

- Se incorpora la decisión conservadora asumiendo que la distancia mínima establecida entre unidades se cumpla en al menos una de las dos direcciones coordenadas. Esta relajación permite que el modelo no pierda la linealidad, lo que ocurriría al utilizar distancias euclídeas. En cuanto a las distancias consideradas desde la playa de almacenamiento de metanol, que es la que mayores distancias de impacto tiene asociada, se ha aproximado la misma con mayor rigurosidad a través de un octágono (de manera similar a lo explicitado para el campo de iso-radiación, se ha procedido para la concentración asociada al ERPG-3). A través de esta mejora se logra una

disminución en los costos (por la ampliación de la región factible) asociado a un aumento en los tiempos de resolución por la incorporación de nuevas variables binarias.

- Se consideran las distancias mínimas requeridas entre los bordes de las instalaciones y los límites del terreno, tal como exige la legislación aplicable a los distintos tipos de plantas. En el caso del metanol, se considera aquella que se corresponde con el nivel de ERPG-3 para la dispersión de tóxicos (según corresponda).
- Se consideró la distancia Manhattan entre las instalaciones para el cálculo de la conectividad. Su utilización busca representar la forma de conectar las unidades en planta.

Las restricciones consideradas incluyen aquellas correspondientes a la definición de los límites del terreno, aquellas cuya finalidad es evitar el solapamiento entre las distintas unidades y el cumplimiento de cierto distanciamiento entre las mismas como mencionamos previamente, entre otras. El modelo se plantea como un MILP a través de la linealización de las restricciones mediante términos de tipo BigM (ver Orellano et al., 2018).

La función objetivo a minimizar corresponde al costo total como se observa en Ec. (1).

$$\text{Costo} = \text{Costo}_{\text{área}} XY + \text{Costo}_{\text{conec}} \quad (1)$$

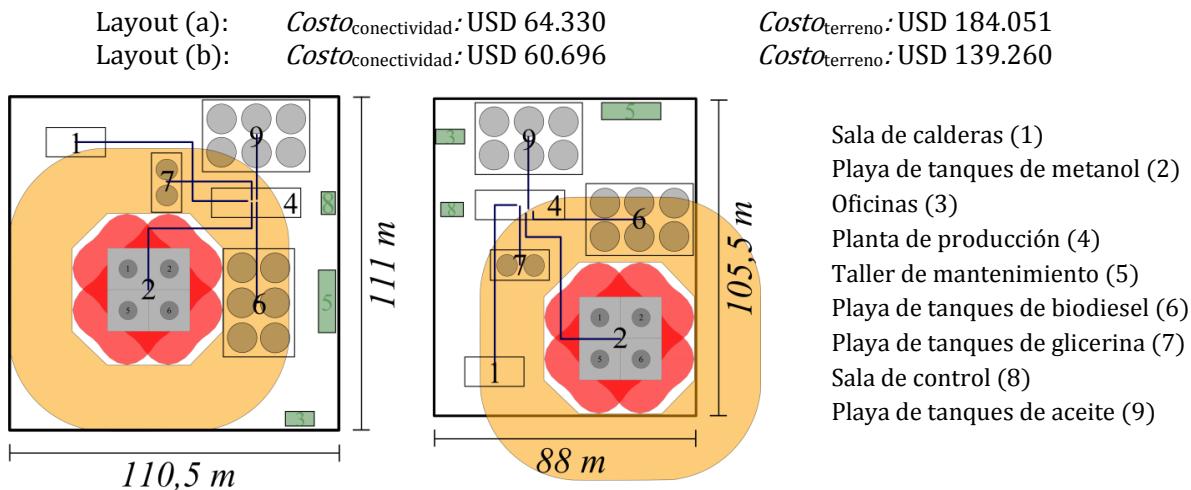
Siendo,  $\text{Costo}_{\text{área}}$  el costo de la unidad de área de terreno y  $\text{Costo}_{\text{conec}}$  el costo de conectividad, función de la distancia, caudal y condiciones de proceso.

El producto de las longitudes de los lados del terreno ( $XY$ ) genera la no linealidad y la no-convexidad de la función objetivo. Este producto bilineal ha sido linealizado a través de la relajación de McCormick. Para realizarlo, se recurrió a la división del dominio original en subdominios, realizado a través de un modelado con decisiones discretas.

## Resultados

Habiendo establecido la distancia de impacto dado el evento incendio, y dado que actualmente no se incluye en el modelo la estimación del impacto por toxicidad, se procede a calcular la distancia de impacto (fuga y dispersión de tóxico). Se realizó la estimación mediante Aloha (EPA, 2016) de la distancia a la cual se manifestaría la concentración correspondiente al ERPG-3 (adoptado como el máximo nivel de daño a la persona tolerado) debido a la difusión de metanol en las condiciones ambientales más adversas (elevada estabilidad atmosférica y una velocidad de viento calmo). Se dispone por lo tanto de las distancias mínimas a verificarse entre la playa óptima de tanques de metanol y las demás, ya sea las de frecuente presencia de personas (oficinas, talleres, sala de control), como las de operaciones.

Se muestran a continuación (Figura 6) los diferentes layouts obtenidos. Por un lado, considerando la existencia de viviendas en el exterior y por lo tanto restringiendo al interior de la planta la zona donde se manifestaría el nivel de ERPG-3 asociado a un derrame de metanol con la consecuente evaporación del charco asociado, asumiendo las peores condiciones ambientales (Figura 6.a) y por otro, sin considerar la vulnerabilidad del entorno a la planta (Figura 6.b). Por definición, el ERPG-3 corresponde a la zona que debiera ser evacuada inmediatamente, por lo que es una restricción razonable imponer que aún en las condiciones ambientales más adversas, este límite se encuentre confinado a los límites de la planta. Obviamente, deberán realizarse planes de evacuación de la planta ante contingencias y eventualmente de la zona que la circunda.



6.(a) Layout óptimo restringiendo el ERPG-3    6.(b) Layout óptimo sin restringir el ERPG-3

**Figura 6.** Resultados layouts óptimos

Analizando las soluciones óptimas obtenidas, en cuanto a la playa de tanques de metanol en ambas alternativas, su ubicación es esperable. Por un lado, si no se considera la vulnerabilidad del entorno, la playa se ubica en un extremo dando lugar a más superficie disponible para la ubicación de las unidades frecuentadas por el personal. La zona de proceso se ubica centrada, con respecto a las playas de almacenamiento de modo de reducir el costo de conectividad.

Por otro lado, si se considera la vulnerabilidad del entorno, el modelo establece la localización de la playa de metanol en el centro de la planta y el resto de las secciones se conforman alrededor de ésta; obviamente la zona correspondiente al proceso también se ubica en una posición centrada con respecto a las secciones de almacenamiento de las otras sustancias. En ambas disposiciones se observa además el alejamiento de la sala de calderas del resto de las unidades; esto es por las restricciones asociadas al riesgo de dicha unidad (distancia de impacto por explosión).

## Discusión y Conclusiones

Existen escasos trabajos y/o metodologías difundidas que permitan en lo posible “conectar” la toma de ciertas decisiones en la etapa de síntesis y diseño del layout considerando el riesgo. Este trabajo, aún con ciertas limitaciones evidentes, entre ellas: el número de unidades de procesamiento/installaciones consideradas, representando una limitación para las técnicas determinísticas de optimización (limitadas a 12 UP), la optimización por etapas mediante ambos modelos de optimización (que podría llevar a la obtención de óptimos relativos), entre otras; sienta las bases para desarrollar una metodología para la obtención del layout óptimo considerando el diseño basado en riesgos; permitiendo además tomar en cuenta simultáneamente, variables correspondientes a etapas anteriores de diseño (de la ingeniería conceptual). Es necesario destacar que no solo no existe reportada tal metodología, y las herramientas que permitan su ejecución; sino que el modelo utilizado en la primera etapa, y su integración al problema del layout, no han sido aún exploradas según nuestro conocimiento.

Resulta importante entonces, proponer pasos en la dirección del diseño óptimo del layout basado en riesgos. Futuros trabajos deberían incorporar mecanismos para la consideración de un mayor número de unidades de procesamiento, y por otro lado, deberían obtenerse correlaciones (o modelos reducidos) para la estimación de distancias de impacto para todos los potenciales eventos en industrias de proceso. Estos modelos, deberían ser lo suficientemente precisos, ya que de ello depende la bondad de la solución óptima obtenida; y a su vez lo suficientemente sencillos como para ser incorporados en un modelo de optimización, evitando la incorporación de excesivas no linealidades y pérdidas de convexidad.

Es evidente que las decisiones adoptadas en la etapa de síntesis del proceso, playa de tanques, entre otros, impactan directamente en el posterior diseño del layout. A través de este trabajo se incluyen notorios avances tendientes a mitigar la desvinculación existente entre estas etapas de diseño estrechamente relacionadas considerando la filosofía de diseño basado en riesgos.

## Referencias

- Casal, J. (2008). *Evaluation of the Effects and Consequences of Major Accidents in Industrial Plants*. Amsterdam, Netherlands, Elsevier.
- EPA (2016). ALOHA (5.4.7). <https://www.epa.gov/cameo/aloha-software>
- Health and Safety Executive (2012). *Failure Rate and Event Data for use within Risk Assessments*. United Kingdom.
- Landucci G., Cozzani V. (2009). “The assessment of the damage probability of storage tanks in domino events triggered by fire”. *Accident Analysis and Prevention* 41: 1206–1215.
- National Fire Protection Association. (2010). *Large-Loss Fires in the United States-2009*. United States, NFPA.
- Orellano, S.; Scenna, N. J. (2018). “Optimización de layout considerando el diseño inherentemente seguro”. JIT2018. Rafaela, Argentina, 25 y 26 de octubre.
- Orellano, S.; Rodríguez, N.; Scenna, N. J. (2019 a). “Optimización de playas de almacenamiento de sustancias peligrosas frente a escenarios de trench fire”. XI CAIQ 2019. Santa Fe, Argentina, 5 al 7 de agosto.
- Orellano, S.; Scenna, N. J. (2019 b). “Optimización de layout considerando el diseño basado en riesgos”. JIT2019. Rosario, Argentina, 26 y 27 de septiembre.
- Ponzone, D. M.; Orellano, S.; Biscotti P.; Scenna N. J. (2019). “Optimización de layout mediante programación matemática empleando ceibo”. XI CAIQ 2019. Santa Fe, Argentina, 5 al 7 de agosto.
- Resolución 1296. (2008). *Condiciones mínimas que deben cumplir las plantas de elaboración y almacenamiento de biocombustibles en relación a la seguridad*. Secretaría de Energía de la Argentina.

# Modelos de canales abiertos considerando el intercambio de energía con el medio ambiente y el transporte de contaminantes

Open channel models that consider the exchange of energy with the environment and the transport of pollutants

Presentación: 00/00/0000

Doctorando:

**Evangelina S. Delfratte**

CAIMI (Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Rosario)

evangelinadelfratte@yahoo.com.ar

Director/es:

**Alejandro S. M. Santa Cruz**

**Nicolás J. Scenna**

## Resumen

Se implementa un modelo que representa en forma simplificada una corriente superficial de agua, ya sea natural o artificial, sobre la que se simula un vertido de una sustancia contaminante de características conservativas. Se comparan los resultados obtenidos para diferentes escenarios (ancho del canal, rugosidad, concentración inicial, pendiente del lecho) con los obtenidos con un software de uso libre (HEC RAS). Por otra parte, se analiza la influencia de la temperatura ambiente sobre la temperatura del curso de agua, así como la representación de las variables estocásticas de mayor influencia en los resultados utilizando funciones de distribución.

Palabras claves: canal 1D, función de densidad de probabilidad de caudales

## Abstract

The implementation of a simplified surface water stream model, whether natural or artificial, on which the discharge of a conservative characteristics substance (contaminant) is simulated is carried out. The results of different case-scenario (channel width, roughness, initial concentration, bed slope) are compared with those obtained with free software (HEC RAS). On the other hand, the influence of ambient temperature on the course temperature is modelled, as well as the stochastic variables with higher influence on the results by means of distribution functions.

Keywords: 1D channel, flow probability density function.

## Introducción y metodología

Históricamente, investigadores se han interesado en modelar el transporte de contaminantes que podrían poner en peligro el ecosistema y la salud de las personas si fueran liberados a un curso de agua. En la mayoría de los casos, el interés se centra en pronosticar la concentración máxima que alcanzará en lugares particulares, el tiempo de llegada del pico y la ocurrencia y duración de niveles peligrosos de contaminantes.

Con el fin de obtener una base de cálculo para la obtención de índices de riesgo relativos a los derrames de sustancias y su distancia de afectación e impacto, se implementó en GAMS [1] un modelo matemático que representa la circulación de un fluido (agua) por un canal abierto y el perfil de contaminante en distancia y tiempo, supuesto un vertido de sustancia en concentración y volumen conocido.

El sistema de ecuaciones para representar un canal con secciones transversales variables y un flujo constante gradualmente variado viene dado por las ecuaciones (1-2), donde  $h$  representa el nivel de agua por encima del dato asumido,  $Q$  es la velocidad de flujo,  $q$  es la entrada lateral,  $x$  es la distancia longitudinal,  $Z$  es el lecho de elevación,  $\beta$  es

el factor de corrección de energía y  $A$  es el área de la sección transversal,  $E$  representa la energía total de la corriente que fluye [2].

$$\frac{dQ}{dx} = q \quad (1)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\partial}{\partial x} \left( h + \frac{\beta \cdot Q^2}{2 g \cdot A^2} \right) = -S - \frac{\beta \cdot Q}{g \cdot A^2} q \quad (2)$$

La ecuación (3) describe el transporte de advección-difusión 1D de un contaminante conservativo (trazador) disuelto en agua para un canal abierto no prismático, donde  $C$ ,  $x$  y  $t$  se refieren a la concentración, distancia y tiempo, respectivamente.

$$C \frac{\partial A}{\partial t} + A \frac{\partial C}{\partial t} + A \frac{\partial Q}{\partial x} + Q \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( AD \frac{\partial C}{\partial x} \right) + A \delta = 0 \quad (3)$$

El balance de calor dependiente del tiempo se da en la Ecuación (4); en tanto que la temperatura de la corriente de agua ( $T$ ) depende del calor neto intercambiado con el ambiente y el sedimento, tal como se expresa en la Ecuación (5).

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) = k \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + Q_{Net} \quad (4)$$

$$Q_{Net} = J_{snt} + J_{longat} - J_{back} - J_{conv} - J_{evap} + J_{sed} \quad (5)$$

$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$	Velocidad de incremento de la temperatura del curso de agua por unidad de volumen
$\rho C_p v_x \frac{\partial T}{\partial x}$	Velocidad de incremento de la temperatura del curso de agua debido a la convección por unidad de volumen
$k \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)$	Velocidad de incremento de la energía interna debido a la conducción por unidad de volumen
$Q_{Net}$	Velocidad de adición de energía debido a fuentes externas por unidad de volumen

Los flujos de calor considerados son: radiación solar de onda corta ( $J_{snt}$ ), radiación atmosférica de onda larga ( $J_{longat}$ ), radiación de onda larga emitida por el agua ( $J_{back}$ ), convección ( $J_{conv}$ ), evaporación y condensación ( $J_{evap}$ ), conducción con los sedimentos ( $J_{sed}$ ).

Se llevó a cabo la representación de una serie de canales rectos (en su longitud) variando la sección transversal (trapezoidal constante y creciente, rectangular constante y creciente), la pendiente e inclinación del talud. Los resultados obtenidos por el modelo implementado en GAMS han sido validados por comparación con los obtenidos al emplear el software HEC RAS (U.S. Army Corps of Engineers' River Analysis System) [3].

Además de lo anterior, se ha estudiado la dinámica de transferencia de calor del curso de agua y su entorno. Por medio de un modelo dinámico que permite predecir el perfil de temperatura de la corriente de agua en estudio, así como el intercambio con el lecho, al considerar cada flujo importante de calor que impacta en el sistema (incluyendo términos de radiación y convección, evaporación y condensación). Los resultados se comparan con los obtenidos mediante del módulo rTemp incluido en QUAL2Kw [4], que es un algoritmo reconocido programado en Excel para analizar la calidad del agua en ríos y arroyos.

Finalmente, considerando un caso de referencia detallado en Tabla 1, se analizó la variación en la altura del agua y el perfil de concentración de contaminantes por medio de la simulación paramétrica de 40 casos de estudio.

Tabla 1. Estudio de influencia de parámetros sobre resultados. *Caso de referencia*

	<i>Pendiente del lecho [-]</i>	<i>Ancho del canal [m]</i>	<i>Rugosidad [-]</i>	<i>Cmax [g/m³]</i>
Parámetros	0.0036	12.5	0.08	61.7

Se ejecutaron múltiples simulaciones, en las que cada valor de parámetro cambia individualmente mientras se mantienen constantes los demás, considerándose el impacto del parámetro CT sobre el valor de concentración máxima. Se variaron el valor de la pendiente (de 0.00290 a 0.00390), el ancho del canal en un rango de 6.20 m a 18.70m, la rugosidad desde 0.0250 a 0.1375 (con incrementos de 0.0125) y CT en el rango de 30 a 50.

En relación a la obtención de funciones de distribución de caudales, se utilizaron datos publicados por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación [5]: series históricas de aforos, caudales y alturas de algunos cursos fluviales de la Argentina para identificar tipos de función de distribución que representen la variación de caudal en cauces naturales. Analizando, en los casos en los que se dispone de numerosas mediciones diarias, la amplitud registrada para cada día. En todos los casos, se realizó la estimación de los principales parámetros estadísticos y se propusieron funciones de distribución de tipo Normal, Log-Normal, Gumbel y Gamma. Como prueba de ajuste se realizó el test Kolgomorov-Smirnov para tres niveles de significación [6].

## Resultados

Los resultados obtenidos a partir del modelo propuesto se compararon con los correspondientes al software HEC RAS. Se variaron paramétricamente las variables asociadas al caudal del cauce y vertido de acuerdo a su naturaleza estocástica. Si bien se analizaron una gran cantidad de variaciones en los parámetros (pendiente del lecho, ancho del canal, rugosidad, CT, etc.) a continuación se representan a) la sección transversal inicial ( $L=0$  m) y final ( $L=2000$  m), b) la sección transversal ocupada y c) la variación del Número de Froude a lo largo del canal (Figura 1, Figura 2 y Figura 3, respectivamente) para uno de los casos considerados. En las últimas dos figuras se observa claramente que los resultados son similares a los obtenidos con el software HEC RAS.

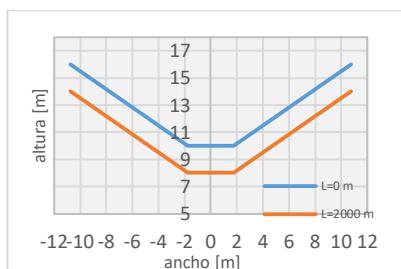


Figura 1. Sección transversal inicial y final

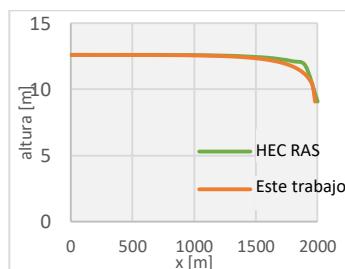


Figura 2. Sección transversal ocupada

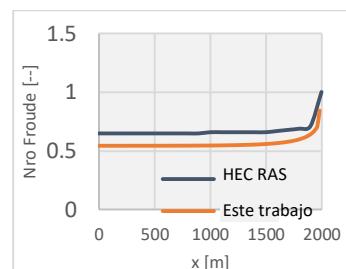


Figura 3. Variación del número de Froude

Para la simulación de la dinámica del curso de agua, se asume un canal con flujo predominante en una dirección única de circulación y de dimensiones tales que permite el mezclado completo de su sección transversal.

Los datos de entrada contemplan los parámetros y propiedades del sistema (densidad, calor específico, conductividad, calor latente, entre otros), temperatura del aire, temperatura de rocío, velocidad del viento, fracción cubierta por nubes y radiación solar recibida en la capa externa de la atmósfera. Se dispone de esta información cada 15 minutos, siendo considerados constantes durante ese lapso de tiempo. Se obtienen los flujos de la radiación solar de onda corta, radiación atmosférica de onda larga, radiación solar de onda larga proveniente del cuerpo de agua, evaporación y condensación, convección e intercambio con sedimentos así como los perfiles de temperatura del curso de agua y de los sedimentos. En particular, en la Figura 4 se representa, para una ubicación definida, el flujo de calor asociado a procesos convectivos, durante 6 días (cada día se representa por un período de 1.440 minutos en hora local) mientras que la Figura 5 muestra el perfil de temperaturas del curso de agua. El perfil de temperaturas del sedimento (no mostrado) es similar al del curso de agua. [7]

Los resultados (representados en azul) se comparan con los obtenidos mediante el módulo rTemp. Es necesario resaltar aquí que el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para la mayoría de las variables analizadas es mayor a 0.95, poniendo de manifiesto el buen nivel de aproximación del modelo propuesto en este trabajo.

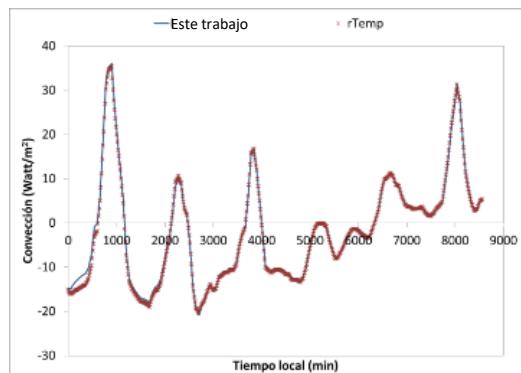


Figura 4. Transferencia de energía por convección

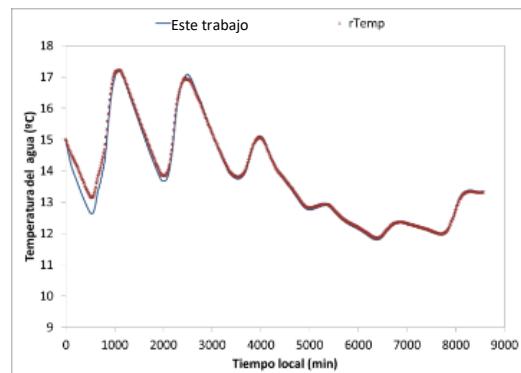


Figura 5. Temperatura del curso de agua

Por otro lado, las Figuras Figura 6 a Figura 8 muestran la influencia de la variación del ancho del canal en el nivel de profundidad y el flujo de agua, en el área transversal y la pendiente de fricción y en la concentración [8]. El modelo propuesto para la estimación de la altura del agua exhibe un rendimiento aceptable en comparación con el software disponible, permitiendo determinar los parámetros principales que afectan el comportamiento del sistema, al tiempo que ofrece estimaciones precisas de la evolución del perfil del trazador para el curso de agua considerado.

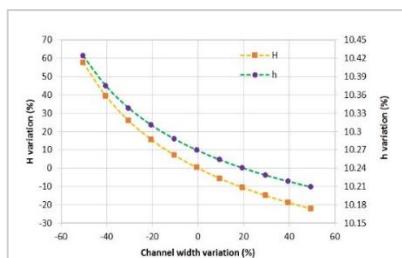


Figura 6. Variación del nivel de profundidad de agua ( $H$ ) y flujo ( $h$ )

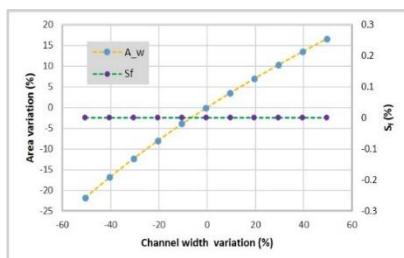


Figura 7. Variación del área transversal y pendiente de fricción

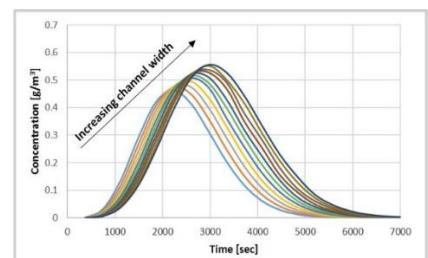


Figura 8. Variación de la concentración

Finalmente, en las Fig. 9 a 12 se representa la variación de la concentración máxima de contaminante frente a variaciones en la pendiente del lecho, el ancho del canal, la rugosidad y la concentración inicial aguas arriba [8]. Con respecto al perfil de concentración del marcador, se observa que las variaciones en el ancho del canal (Fig. 10) y en la concentración inicial (Fig. 11) del marcador producen las mayores diferencias respecto del caso de referencia. Por otro lado, las variaciones la pendiente del lecho (Fig. 9) y rugosidad (Fig. 12) no afectan significativamente los resultados observados. Sin embargo, un aumento en la rugosidad del canal produce una curva de perfil de concentración cada vez mayor, así como un retraso en la concentración máxima del marcador (Fig. 8).

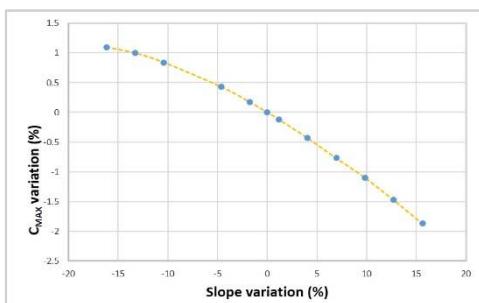


Figura 9. Concentración máxima frente a la variación de la pendiente del lecho

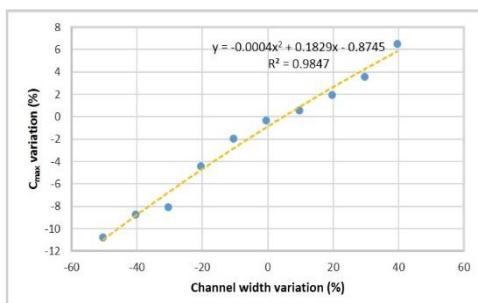


Figura 10. Concentración máxima frente a la variación del ancho del canal

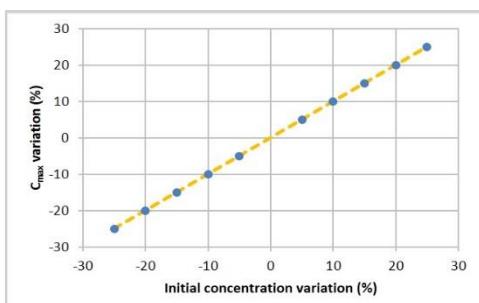


Figura 11. Concentración máxima frente a la variación de la concentración inicial aguas arriba

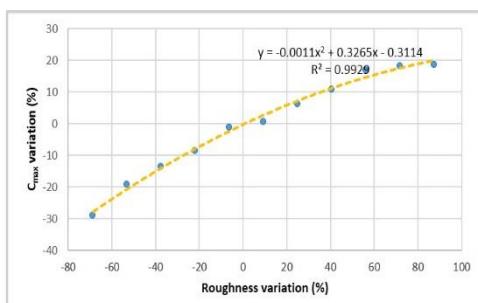


Figura 12. Concentración máxima frente a la variación de la rugosidad

En relación a las funciones de distribución de caudales, hasta el momento se obtuvieron resultados de 8 estaciones de distintos cauces. De estas, la mitad podría ser representada al menos con una de las funciones de distribución propuestas, con un  $\alpha=0.05$  para el test de Kolgomorov-Smirnov. Tres de las estaciones responden a un ajuste a distribución Log-Normal, dos a Gamma y una a Normal.

## Referencias

- [1] GAMS. A User's Guide. Tutorial by Richard E. Rosenthal. GAMS Development Corporation, Washington, DC, USA. January 2012.

- [2] Szymkiewicz, R. (2010). Numerical Modeling in Open Channel Hydraulics, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Gdansk University of Technology, Poland. Springer.
- [3] HEC-RAS River Analysis System. Hydraulic Reference Manual. Version 4.1. January 2010.
- [4] PELLETIER, G.; CHAPRA, S. (2004). QUAL2Kw theory and documentation - A modeling framework for simulating river and stream water quality. Washington. Washington State Department of Ecology,
- [5] Base de Datos Hidrológica Integrada de la Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica de la Nación.  
<http://bdhi.hidricosargentina.gob.ar/>
- [6] Canavo, G. (1998). PROBABILIDAD Y ESTADISTICA, Aplicaciones y métodos. McGraw Hill. ISBN 968-451-856-0
- [7] Delfratte, E. (2014). Modelo Térmico 1D de un curso de agua, considerando factores ambientales-atmosféricos. Jornadas de Jóvenes Investigadores Tecnológicos 2014 - 1 a ed. - Rosario: Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rosario. Secretaría de Ciencia y Tecnología. 2015. E-Book. ISBN 978-950-42-0162-5 1. Actas de Congreso.
- [8] Delfratte, E. Scenna, N. Santa Cruz, A. (2016). Sensitivity analysis of water stage and pollutant concentration profiles for an open-channel course. EngOpt 2016 - 5th International Conference of Engineering Optimization. – ISBN 978-85-7650-522-8

# Avances en el estudio cinético de la transesterificación de aceite crudo de algodón.

## Advances in the kinetic study of the transesterification of raw cottonseed oil.

Presentación: 18/10/2019

Doctorando:

**Alfredo Fabian Sequeira**

Centro UTN de Investigación QUIMOBI (Química Orgánica Biológica), Facultad Regional Resistencia, Universidad Tecnológica Nacional  
alfreseq@gmail.com

Directora:

**Dra. Ester Chamorro**

Codirectora:

**Dr. Gustavo Aucar**

### Resumen

En el marco de la Tesis Doctoral denominada “Modelado computacional de la transesterificación de lípidos saponificables presentes en el aceite de semillas de algodón con catálisis homogénea” se presentan los datos relativos a la determinación del camino de reacción que tiene lugar en la transesterificación del aceite crudo de algodón utilizando herramientas computacionales.

Palabras claves: Aceite crudo de algodón, Transesterificación, Cálculos Computacionales.

### Abstract

Within the develop of the Doctoral Thesis “Computational modeling of the transesterification of saponifiable lipids present in cottonseed oil with homogeneous catalysis”, in this document are presented data regarding the determination of the reaction path that takes place in the transesterification of cottonseed raw oil using computational calculations.

Keywords: Cottonseed raw oil, Transesterification, Computational calculations, etc.

### Introducción

La sustitución de los combustibles denominados fósiles o tradicionales, derivados del petróleo, por otros de origen vegetal o animal, denominados biocombustibles cobra, en nuestros días, cada vez mayor importancia económica y medioambiental, dado que los biocombustibles provienen de una fuente renovable [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11].

Estos biocombustibles constituyen una realidad cotidiana para un sin número de productores radicados en la Argentina, especialmente en aquellas áreas Agroindustriales que sufren la falta de combustible fósiles, localizadas, particularmente, en la región Nordeste del país [4, 8, 10, 11, 12, 13].

El biodiesel se define como un biocombustible oxigenado que se obtiene a partir de grasas animales y de distintos tipos de aceites vegetales saponificables. Entre los aceites vegetales se destacan, como materia prima más usual para

la obtención de biodiesel, los de: girasol, algodón, soja e incluso los aceites usados provenientes de la industria alimentaria.

En la actualidad es relevante explorar la posibilidad de obtener biodiesel a partir de fuentes que no compitan con aquellas destinadas a la producción de alimentos, estos biocombustibles son denominados en general de segunda y tercera generación. En este marco y dado que en la región del Nordeste Argentino el algodón está destinado principalmente a la extracción de fibra vegetal por lo que sus semillas oleaginosas constituyen un residuo de la industria y que en general para la eliminación de las mismas se recurre a la incineración al aire libre, el aceite crudo de semilla de algodón resulta ser una materia prima ideal en la obtención de biodiesel [8, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

Desde el año 2005 se han desarrollado en el seno del Centro UTN de Investigación QUIMOBI (Química Orgánica Biológica), tareas tendientes a mejorar los procesos de obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales crudos que presentan elevada acidez, en particular el proveniente de semilla de algodón [4, 5, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 19, 20], al tiempo resulta relevante destacar que desde el año 2002 se han desarrollado tareas relativas al cálculo computacional abordándose el tema de la relación estructura-actividad de feromonas de insectos plaga y el estudio teórico estático y dinámico de biomoléculas [21, 22, 23] adquiriéndose mediante la ejecución de las mencionadas tareas de investigación los conocimientos críticos necesarios para abordar el modelado computacional de la reacción de transesterificación de aceite crudo de semilla de algodón.

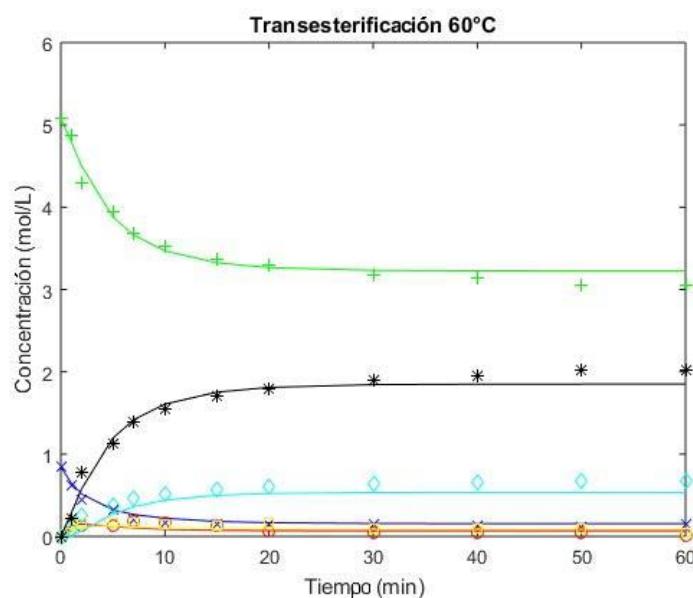
En el ámbito internacional, en lo que hace al modelado computacional de la reacción de transesterificación, solo se aborda el estudio de estructuras de aceites saponificables a las que podría denominarse, en el mejor de los casos, como ideales ya que no coinciden con la composición real de ningún aceite vegetal existente [24, 25].

Con la ejecución del trabajo de la Tesis Doctoral denominada “Modelado computacional de la transesterificación de lípidos saponificables presentes en el aceite de semillas de algodón con catálisis homogénea” se pretende, como Objetivo General, formular la cinética de la reacción de transesterificación de lípidos saponificables presentes en el aceite de semillas de algodón con catálisis homogénea, mediante herramientas del área de modelado computacional, para contribuir con el conocimiento en la producción de biodiesel.

En el presente informe de avances se detallan los resultados obtenidos a partir de cálculos computacionales destinados a lograr la comprensión de la reacción de transesterificación.

## Resultados

Se ha desarrollado el Modelado Matemático de la cinética de la reacción de transesterificación y la prospección probabilística de la composición de lípidos saponificables presentes en aceites vegetales con un particular interés en los resultados obtenidos para el aceite crudo de algodón [26].



Puede observarse en la Figura 1 la variación de la concentración, a lo largo del tiempo, de las especies involucradas de la transesterificación a 60°C del Aceite de Algodón, los valores experimentales se representan mediante marcas, mientras que las calculadas por el software se representan en líneas continuas.

Figura 1. Variación a lo largo del tiempo de la composición de la mezcla reaccionante durante la transesterificación a 60°C de Aceite de Algodón (Concentraciones: Triglicéridos - x - azul, Diglicéridos "o" rojo, Monoglicéridos "o" amarillo, Glicerol "Ø" celeste, FAME "()" negro y Metanol "+" verde).

Los valores de  $R^2$  correspondientes al ajuste entre las curvas experimentales y calculadas permiten concluir que se han establecido correctamente los lineamientos básicos para el Modelado Matemático de la Cinética de la Reacción de Transesterificación utilizando el Software Matlab ( $R^2 > 0,8$ ) para triglicéridos, FAME, glicerol y metanol, mientras que para monoglicéridos y diglicéridos se encuentran alejados del  $R^2$  óptimo ya que se trata de

la obtención de biodiesel, los de: girasol, algodón, soja e incluso los aceites usados provenientes de la industria alimentaria.

productos intermedios que se generan y se consumen a lo largo de la reacción y que por lo tanto juegan un rol no decisivo en la misma.

Utilizando datos propios y datos obtenidos a partir de publicaciones científicas internacionales se ha detectado que la composición estadística de los lípidos saponificables presentes en los aceites de girasol, soja y algodón contienen a los ácidos grasos Palmitico (P), Oleico (O) y Linoleico (L). Aplicando la ecuación de Probabilidad de Combinación ( $PB=Pi^*P+Pi^*O+Pi^*L$ ) donde  $Pi$  es el Número de Orden,  $P$  es el porcentaje de Palmítico en la mezcla,  $O$  es el porcentaje de Oleico en la mezcla y  $L$  es el porcentaje de Linoleico en la mezcla se ha determinado que para el aceite de algodón las combinaciones más relevantes son: L-L-L (9.59%), P-L-L (7.83%), L-P-L (7.83%), O-L-L (7,31%) y L-O-L (7,31%).

Con los valores de la Probabilidad de la Combinación (PB), correspondientes a los Lípidos Saponificables presentes en el Aceite de Algodón, Soja y Girasol, es posible decidir de manera correcta cómo construir las estructuras de los triglicéridos cuya Probabilidad de Combinación resulta ser la más relevante a fin de simular la reacción de Transesterificación mediante la aplicación de un Software de Química Computacional como por ejemplo el Gaussian 16W.

A partir de los resultados obtenidos para determinar las combinaciones más relevantes se construyeron los modelos moleculares correspondientes a los triglicéridos saponificables de mayor relevancia probabilística presentes en el aceite de algodón, se han desarrollados los cálculos computacionales necesarios para detectar las conformaciones de mínima energía en cada uno de los 5 triglicéridos estadísticamente más relevantes, recurriendo al Software Gaussian 09 utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) a nivel B3LYP/6-31G(d), se han desarrollado los Barridos (Scan) de los Diedros D1 (Figura 2.) y D2 (Figura 3.) correspondientes a la cadena de glicerol del triglicérido. presentes en el aceite de algodón [Publicación en Elaboración].

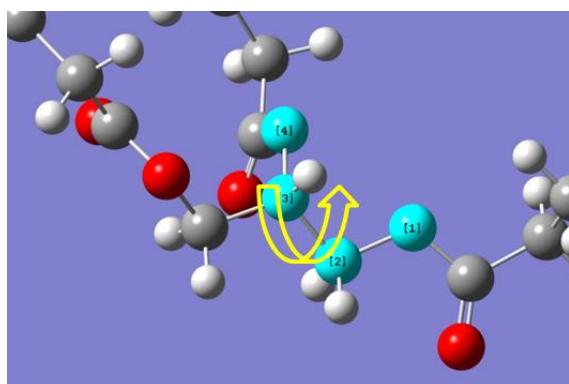


Figura 2. Ángulo Diedro D1.

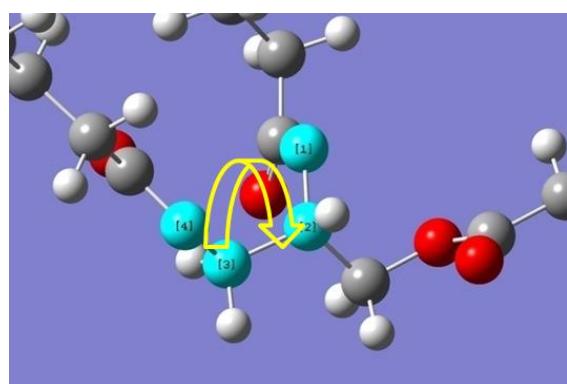


Figura 3. Ángulo Diedro D2.

De los cálculos realizados se ha detectado que la estructura de menor energía resulta ser la que corresponde al triglicérido formado por la combinación de los ácidos grasos linoleico-oleico-linoleico (que cuenta con una relevancia estadística de 7,31% en el aceite de algodón) con un valor de -1684024,53 kcal/mol y con ángulos diedros que corresponden a las posiciones gauche (277,243°) para D1 y anti (170,683°) para D2. Estos valores de ángulo diedro otorgan a la estructura una conformación a la que es posible calificar como "distendida".

En la Tabla 1. puede observarse el resultado de los barridos (scan) de los diedros D1 y D2 de cada una de las 5 estructuras, el valor de la energía expresado en kcal por mol y el salto de energía entre la estructura de valor mínimo y la correspondiente a cada estructura luego de la optimización final ( $\Delta E$ ).

Tabla 1. Valores correspondientes a las configuraciones de Mínima Energía de los Triglicéridos Saponificables de mayor relevancia probabilística presentes en el Aceite de Algodón

Combinación de Ácidos Grasos	Diedro D1	Diedro D2	E (kcal/mol)	$\Delta E$
Linoleico-Palmítico-Linoleico (L-P-L)	294,021°	62,591°	-1635457,33171	-48567,20440
Palmítico-Linoleico-Linoleico (P-L-L)	158,729°	291,009°	-1635458,46123	-48566,07488
Linoleico-Linoleico-Linoleico (L-L-L)	50,591°	287,899°	-1683249,81613	-774,71998
Oleico-Linoleico-Linoleico (O-L-L)	298,789°	163,560°	-1684019,79302	-4,74309

En la Tabla 1. también es posible observar que los saltos energéticos de mayor valor ( $\Delta E = -48567,20440$ ) y por lo tanto más inestables contienen al ácido graso palmítico que resulta ser saturado (L-P-L) y presenta una cadena corta de solamente 16 átomos de carbono, mientras que el oleico es un ácido graso monoinsaturado con una cadena de 18 átomos de carbono que forma parte de la serie omega 9 y el linoleico es un ácido graso que presenta dos insaturaciones conjugadas con una cadena de 18 átomos de carbono que forma parte de la serie omega 6.

En las Figuras 4 a 8 es posible observar las estructuras finales de los 5 triglicéridos saponificables de mayor relevancia probabilística presentes en el aceite de algodón, en todos los casos se visualiza que las estructuras presentan una configuración “distendida”, resulta interesante observar que el triglicérido optimizado de la combinación Linoleico-Oleico-Linoleico (Figura 8.) parece estar en un único plano molecular (similar a la palma de la mano abierta totalmente), además en las Tabla 3 puede verse también que este triglicérido es el que presenta la menor energía y por lo tanto la mayor estabilidad.

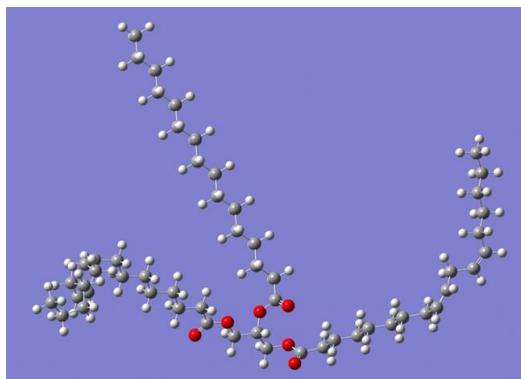


Figura 4. Triglicérido L-P-L optimizado.

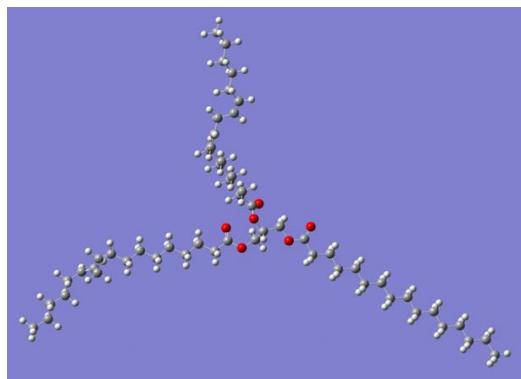


Figura 5. Triglicérido P-L-L optimizado.

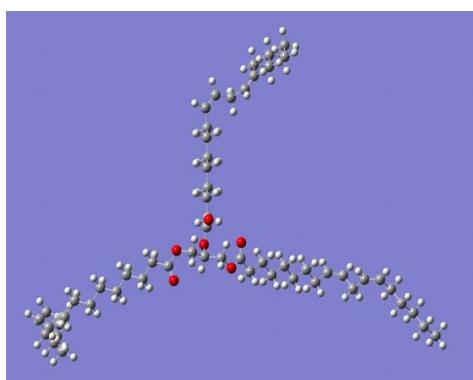


Figura 6. Triglicérido L-L-L optimizado.

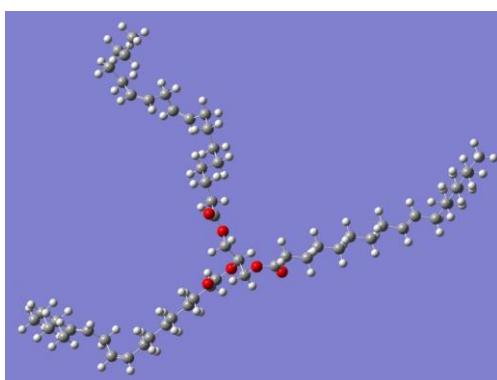


Figura 7. Triglicérido O-L-L optimizado.

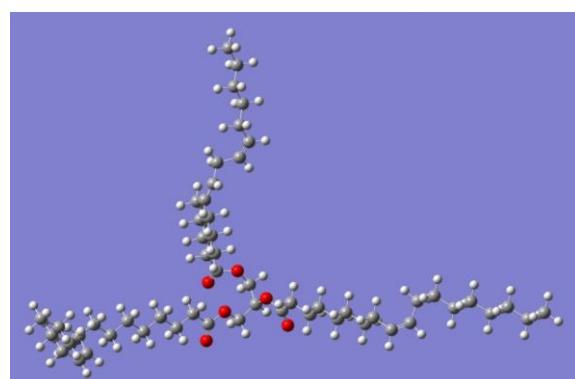


Figura 8. Triglicérido L-O-L optimizado.

## Perspectiva

A partir de los datos expuestos se plantea continuar con los cálculos computacionales a fin de establecer el camino de reacción que tiene lugar en la transesterificación del aceite crudo de algodón para ello será necesario localizar a los orbitales moleculares HOMO y LUMO de cada una de las estructuras y desagregarlas paulatinamente a fin de localizar a los orbitales moleculares mencionados en los digliceridos y monogliceridos derivados correspondientes, que como se observa en la Figura 1. si bien son intermediarios que se generan y se consumen a lo largo de la reacción deben tenerse en cuenta.

Para la cuantificación energética de la reacción de transesterificación deberá tenerse especial consideración con las configuraciones L-O-L de menor energía y L-P-L de mayor energía, ya que las restantes configuraciones probables arrojan energías intermedias. Para concretar estos cálculos se utilizarán los antecedentes de cálculo descriptos y explicados en el libro “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods” que acompaña a los software Gaussian 16W y GaussView 6.0.

## Referencias

1. Zhang Y.; Dubé M. A.; McLean D. D.; Kates M.; (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment; Bioresource Technology 89:1-16.
2. Zhang Y.; Dubé M. A.; McLean D. D.; Kates M.; (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. Bioresource Technology 90:229-240.
3. Van Gerpen J.; (2005). Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology 86:1097–1107.
4. Sequeira A.; Chamorro E.; Morales W.G.; Dagnino P.; Cáceres M. y Diaz A.; (2007). Estudio experimental sobre la optimización de la conversión de aceite de algodón en biodiesel. AVERMA; Editorial INENCO; 11:01.43-01.46.
5. Morales W.G.; Perrault G.R.; Polich N.; Sequeira A.; Chamorro E.; Guiacopello N.; Soria S.;(2010). Comparación de biocombustibles y combustible diésel de origen fósil en motor diesel. I Jornadas Regionales de Investigación en Ingeniería. ISBN: 978-950-42-0130-4.
6. Ramos Abril J.; Cortés Gómez J.; Marriaga Cabrales N.; (2010). Biodiesel a partir de bioetanol y aceite de palma. Estudio tecnoeconómico. Dyna; 77(164):264-273. Medellín; Colombia.
7. Ashish Birla; Bhaskar Singh; Upadhyay S.N.; Sharma Y. C.; (2012). Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. Bioresource Technology 106:95–100.
8. Morales W. G.; Sequeira A. F.; Chamorro E.; Braga M.; Sobral A.; De Sousa H. y Herrero E. R.; (2012). Catálisis heterogénea en la obtención de biodiesel. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. 16 (9):15-22
9. Rubio Caballero J. M.; Santamaría González J.; Mérida Robles J.; Moreno Tost R.; Alonso Castillo M. L.; Vereda Alonso E.; Jiménez López A.; Maireles Torres P.;(2013). Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanalysis. Fuel 105:518–522.
10. Morales Walter G., Zurko Vanessa, Sequeira Alfredo, Chamorro Ester. (2014). Evaluación de variables para la producción de metil ésteres a partir de aceite de semilla de algodón asistido por ultrasonido. Extensionismo, Innovación y Transferencia Tecnológica, Claves para el desarrollo (FACENA) 1:119-124
11. Dagnino Eliana, Medina Carlos, Beligni María y Chamorro Ester. (2014). Evaluación de lípidos extraídos de microalgas *nannochloropsis oculata* para la producción de biodiesel. Revista Tecnología y Ciencia, Universidad Tecnológica Nacional 26:87-92.
12. Morales W. G.; Polich N.; Sequeira A.; Chamorro E.; Herrero E.; (2010). Purificación de glicerol obtenido a partir de síntesis de biodiesel de aceite crudo de algodón. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. 14 (6):25-30.
13. Sequeira; A.; Polich; N.; Morales; W. y Chamorro; E.; (2011). Primeros pasos en la obtención de biodiesel utilizando un reactor continuo de construcción sencilla. AVERMA; Editorial INENCO; Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. 15 (9):47-55.
14. Morales W. G.; Dagnino P.; Diaz A.; Polich N.; Sequeira A. y Chamorro E.; (2009). Proceso semicontínuo en la transesterificación de triglicéridos de semilla de algodón. ISBN 978-987-575-079-1. CLICAP.
15. Morales W. G.; Dagnino P.; Díaz A.; Sequeira A.; Chamorro E. y Herrero E.; (2009). Transesterificación de trigliceridos de algodón catalizada por alcalis. AVERMA. 13 (6):87-92.
16. Naik S. N.; Goud V. V.; Rout P. K. y Dalaib A. K.; (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 14 (2):578-597.
17. Nigama P. S.; y Singh A.; (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources Progress in Energy and Combustion Science. Volume 37 (1):52-68.
18. Xue J.; Grift T. E. y Hansen A. C.; (2011). Effect of biodiesel on engine performances and emissions. Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 15:1098-1116.

19. Morales W.; Dagnino P.; Díaz A.; Sequeira A. Y Chamorro E.; (2008). Tratamiento de aceite crudo de algodón para transesterificación alcalina. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. 12 (6):95-98.
20. Morales W.G.; Dagnino E.P.; Díaz A.; Chamorro E; Herrero E.; (2009). Estudio cinético de la metanolisis de triglicéridos de aceite de algodón; Tercer Congreso Nacional - Segundo Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía – HYFUSEN.
21. Yusuke Asakuma; Kouji Maeda; Hidetoshi Kuramochi; Keiseuke Fukui;(2009).Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel; Fuel 88:786-791.
22. Huppes da Silva Augusto Cesar, Kuhnen Carlos Alberto, da Silva Sebastião Claudino, Dall’Oglio Evandro L., de Sousa Paulo T. Jr.; (2013). DFT study of alkaline-catalyzed methanolysis of pentyllic acid triglyceride: Gas phase and solvent effects. Fuel 107:387–393.
23. Sequeira, Alfredo; Chamorro, Ester; Zalazar, Maria F.; Acuña, Victor y Peruchena, Nélida M.; (2006) Propiedades atomicas integradas de la densidad de carga electronica en analogos de feromonas. En Actas del XXVI Congreso Argentino de Química, Setiembre, San Luis, Argentina. ISBN-10: 987-1031-45-9.
24. Chamorro, E., Benitez, E., Sequeira, A. and Peruchena, N. M.; (2008) Conformational and electronic study of sex pheromone of the pine processionary moth and some related derivative compounds with modification in the polar group. J. Argent. Chem. Soc. 96(1-2):62-79.
25. Chamorro, E., Sequeira, A., Zalazar M. F. and Peruchena, N. M.; (2008) Theoretical analysis of the electronic properties of the sex pheromone and its analogue derivatives in the female processionary moth *thaumetopoea pityocampa*. Bioorganic & Medicinal Chemistry 16(18):8535-8545.
26. Alfredo F. Sequeira, Liliana M. Caceres, Cristian M. Gauna, Walter G. Morales, Ester R. Chamorro (2017). Revista Tecnología y Ciencia, Universidad Tecnológica Nacional. 30:169-177. Modelado matemático de la cinética de la reacción de transesterificación y prospección probabilística de la composición de lípidos saponificables en aceites vegetales.

# Evaluar la biorremediación de efluentes industriales/municipales con consorcios de microalgas-bacterias promotoras del crecimiento, aprovechando la biomasa generada para producir compuestos orgánicos de alto valor agregado

Bioremediation of industrial/municipal wastewaters by microalgae-plant growth promoting bacteria consortia, coupled with commercial metabolites production from the biomass

Presentación: 17/10/2019

Doctorando:

**Ing. Qca. María Carolina Cuello**

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Resistencia  
[carolinacuello@gmail.com](mailto:carolinacuello@gmail.com)

Director/es:

**Prof. Dra. Ester R. Chamorro**

## Resumen

El cultivo de microalgas en sinergia con el tratamiento de efluentes tiene mucho potencial para ser un enfoque óptimo en la gestión del agua dulce. La gestión de efluentes de una manera en la que se maximice la recuperación de nutrientes, como nitrógeno y fósforo, al mismo tiempo que se produzca biomasa microalgal, puede incluso ser una alternativa de negocio agro-industrial, especialmente cuando no hay prácticas de gestión de efluentes implementadas (Fenton y Ó hUallacháin, 2012). Los consorcios diseñados de microalga-bacteria tienen un alto potencial de complementariedad para la remoción tanto de nitrógeno y fósforo como de compuestos orgánicos de carbono.

En este estudio se cultivaron exitosamente las microalgas *Scenedesmus dimorphus* y *Chlorella pyrenoidosa* en consorcio con la bacteria promotora del crecimiento de plantas *Azospirillum brasilense* en mezclas de dos efluentes de la industria láctea, el purín vacuno y el suero ácido de queso, sin esterilizar ni diluir en diferentes condiciones de laboratorio hasta la escala de estanques abiertos al exterior.

Palabras claves: Microalgas, Tratamiento de efluentes, Biorrefinería, Bacterias promotoras del crecimiento de plantas

## Abstract

Microalgae cultivation coupled with wastewater treatment could be the optimal process approach in freshwater management. The management of agricultural ‘wastes’ in a manner that maximizes the nutrient

recovery and microalgal biomass production could be an alternative agricultural enterprise, especially where management practices are not currently in place (Fenton and Ó hUallacháin, 2012). Engineered consortia of microalgae-bacteria have a great potential for the removal of both nitrogen and phosphorus compounds and also organic carbon ones.

In this study, two microalgae, namely *Scenedesmus dimorphus* and *Chlorella pyrenoidosa*, were successfully co-cultured with the plant growth promoting bacteria *Azospirillum brasilense* in mixtures of two effluents from the dairy industry, such as raw liquid cow manure and second cheese whey, without any sterilization or dilution, from laboratory conditions up to the scale of open ponds.

**Keywords:** Microalgae, Wastewater treatment, Biorefinery, Plant growth promoting bacteria

## Introducción

Un aspecto importante de la conservación del agua dulce es la gestión de las aguas residuales. La descarga desmedida de desechos humanos, la expansión de las redes de agua en ciudades sin construcción paralela de nuevos sistemas de tratamiento de efluentes, y el crecimiento de la población en un contexto de recursos finitos de agua dulce, plantean graves amenazas cuantitativas y cualitativas con respecto al futuro suministro de agua dulce (Abdel-Raouf, Al-Homaidan et al. 2012).

Las microalgas son microorganismos unicelulares, fotosintéticos, eucarióticos y procarióticos que pueden crecer en una amplia variedad de condiciones, ya sean aguas dulces, salobres, salinas o, incluso, residuales. Estos microorganismos fotosintéticos tienen una mayor eficiencia que las plantas terrestres para la captación de dióxido de carbono y el aprovechamiento de la luz solar, por lo que tienen una mayor productividad en términos de biomasa y metabolitos (Oswald 2003). Debido a su alta tasa de reproducción y velocidad de crecimiento, tienen mayor rendimiento en biomasa por unidad de superficie que las plantas y además, se pueden cultivar en tierras no adecuadas para la agricultura. Las microalgas pueden metabolizar eficientemente los nutrientes de varias corrientes de efluentes (aguas residuales municipales, agrícolas e industriales) y producir numerosos compuestos valiosos como proteínas, carbohidratos y lípidos (Borowitzka 1992, Olguín 2012).

Si una corriente de aguas residuales (municipal, agrícola o industrial o mezcla de ellas) o una corriente intermedia de un proceso de tratamiento de efluentes (por ejemplo, el líquido de salida de una digestión anaeróbica) contiene altas concentraciones de nutrientes inorgánicos, como nitrógeno y fósforo, el cultivo de microalgas puede servir para remover estos compuestos de dichas aguas residuales y por ende, servir de tratamiento. Más aún, los consorcios diseñados de microalga-bacteria tienen un alto potencial de complementariedad. Las bacterias heterotróficas son capaces de consumir carbono orgánico para reducir la demanda química y bioquímica de carbono, DQO/DBO. Las microalgas fotoautotróficas son capaces de reducir el contenido de nutrientes, Nitrógeno y Fósforo, en aguas residuales.

Hoy en día, los análisis que utilizan electroforesis en gel con gradiente de desnaturación (DGGE por sus siglas en inglés) permitieron revelar, a través del estudio de una diversidad de muestras ambientales, que la mayoría de esas bacterias que coexisten en simbiosis con las microalgas son aquellas clasificadas como Bacterias Promotoras de Crecimiento de Plantas (PGPB, por sus siglas en inglés) (Ramanan, Kang et al. 2015). Entre éstas, *Azospirillum brasilense*, produce una fitohormona, el ácido indol-3-acético (IAA), y esta molécula es la responsable de la estimulación del crecimiento de las plantas. El mismo mecanismo ha sido probado en la promoción del crecimiento de microalgas (de-Bashan, Bashan et al. 2002).

Por otra parte, la demanda de productos lácteos se encuentra en aumento a nivel mundial, principalmente como resultado del aumento de la población humana. La industria láctea se divide en varios sectores que producen diferentes tipos de efluentes, que van desde las corrientes generadas en las parcelas donde se ordeña y lava el ganado hasta las aguas residuales producidas en las diferentes etapas de los procesos de industrialización de la leche (Prazeres 2012).

Por ejemplo, una granja lechera produce una cantidad significativa de efluentes que contienen estiércol de ganado. Más de 113L de aguas residuales se generan por vaca en una granja lechera (Prajapati 2014), lo que plantea un problema de contaminación no solo por la mayor demanda de producción de leche, sino también por el aumento de las prácticas de confinamiento de los animales y la centralización de las plantas de producción.

Por ejemplo, el Purín Vacuno se genera por la combinación del estiércol de animales confinados en una parcela o corral y las aguas de lavado de ganado e instalaciones.

La producción de queso es otro ejemplo dentro de esta industria, que genera una gran cantidad de aguas residuales. Solo el 10% de la leche se convierte realmente en queso y el 90% restante se convierte en suero de queso.

En Argentina, el 55% del suero de queso no se valoriza, sino que se utiliza para suplementar la alimentación animal o se descarga directamente al medio ambiente.

La descarga directa al ambiente de estos dos efluentes, Purín Vacuno y Suero de Queso, es una práctica agrícola de larga data en todo el mundo (Prajapati 2014, Prazeres 2012), pero continuar con ella podría conducir a la contaminación de las napas de agua subterráneas por lixiviación de la excesiva cantidad de nutrientes que poseen.

El objetivo de este estudio fue evaluar la viabilidad del cultivo de las microalgas *Scenedesmus dimorphus* y *Chlorella pyrenoidosa*, solas y consorciadas con la bacteria promotora del crecimiento de plantas *Azospirillum brasilense*, en mezclas de Suero Ácido de Queso (SAQ) y Purín Vacuno (PV) y encontrar la proporción de estas dos corrientes de aguas residuales en las que simultáneamente se logran las mejores tasas de remoción de nutrientes y la mayor producción de bioproductos (biomasa, metabolitos de interés comercial) en cultivos abiertos al exterior.

## Resultados

En laboratorio, las tres condiciones experimentales que simultáneamente maximizaron los parámetros de crecimiento productividad volumétrica de biomasa y tasa específica de crecimiento, fueron *C. pirenoidosa* y *S. dimorphus* cultivadas en una mezcla de 25% PV-75% SAQ y *S. dimorphus* cultivada en 50% PV-50% SAQ.

Cuando fueron cultivadas en mesocosmo, la eliminación de fósforo ( $P-PO_4$ ) en todos los cultivos alcanzó valores superiores al 99%. Sin embargo, *Scenedesmus dimorphus* cultivada en 50% PV-50% SAQ logró la mayor remoción de compuestos inorgánicos nitrogenados. *S. dimorphus* pudo crecer en una mezcla del 50% de cada una de estas dos aguas residuales y eliminar el 90% de  $P-PO_4$ , el 96% de  $N-NO_3$  y el 70% de  $N-NH_4$ , logrando una productividad de volumétrica de biomasa de  $0,41 \pm 0,03 \text{ g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$  y dominando el cultivo en todo momento.

La biomasa obtenida fue analizada para determinar su contenido de lípidos, carbohidratos y proteínas. El contenido de proteínas no mostró diferencias significativas entre los replicados de las tres condiciones de cultivo (ANOVA (MR)  $p > 0.05$ ). Sin embargo, el contenido de lípidos y carbohidratos mostró diferencias significativas entre los cultivos. *C. pirenoidosa* y *S. dimorphus* cultivadas en una mezcla de 25% PV-75% SAQ lograron un mayor contenido de lípidos que *S. dimorphus* cultivada en 50% PV-50% SAQ, que registró la menor cantidad.

Los resultados obtenidos indican que es posible tratar el Purín Vacuno y el Suero Ácido de Queso con microalgas. Además, la combinación de ambos efluentes permite superar los principales obstáculos reportados para el tratamiento de cada uno de estos dos efluentes.

En un escalado posterior, cuando *Scenedesmus dimorphus* fue cultivada con la bacteria *Azospirillum brasilense*, no se evidenció un mayor crecimiento de dichos cultivos, sino por el contrario, el crecimiento fue menor, no solamente respecto de la misma microalga cultivada sola sino también respecto de los cultivos control, es decir, *Chlorella pyrenoidosa* cultivada sola y en asociación con la bacteria. No se reportan en la bibliografía estudios que utilicen esta asociación de microorganismos (*S. dimorphus* + *A. brasilense*), por lo cual puede que ambos microorganismos no desarrollen estrategias de mutualismo. Por otro lado, el cultivo de *S. dimorphus* en el medio 50% Purín Vacuno – 50% Suero Ácido de Queso, que había tenido el desempeño óptimo en el estudio anterior, tampoco tuvo un desempeño mejor que los cultivos control.

Si bien *S. dimorphus* tuvo el mejor desempeño de los cultivos con alguna microalga en la degradación de compuestos contaminantes, medido como DBO<sub>5</sub> (53,5% de remoción) y DQO (98,1% de remoción), en lo referente a la remoción de compuestos de nitrógeno y fósforo, el desempeño fue en todos los casos inferior tanto a los cultivos de *Chlorella pyrenoidosa* sola como consociada con *A. brasilense*.

En la última etapa del escalado, los resultados obtenidos luego del cultivo durante el período de un mes, en estanques abiertos agitados de 200L y en modo semicontínuo, mostraron que la diferencia entre el cultivo de la cepa de *Chlorella pyrenoidosa* consociada con la bacteria promotora del crecimiento *Azospirillum brasilense*, no es significativa en la reducción de DBO/DQO en comparación con el cultivo control de *Chlorella pyrenoidosa* sola

en una mezcla de 50% purín vacuno y 50% suero ácido de queso. Por otra parte, la reducción en compuestos de nitrógeno y fósforo orgánico es significativamente mayor en el cultivo control de *Chlorella pyrenoidosa* sola en una mezcla de 50% purín vacuno y 50% suero ácido de queso en comparación con la cepa de *Chlorella pyrenoidosa* consorciada con la bacteria promotora del crecimiento *Azospirillum brasiliense*, en el mismo estanque. Dependiendo si el objetivo del cultivo microalgal es la obtención de biomasa, este consorcio resulta tener interés y potencial, en cambio si el objetivo es la depuración de las aguas residuales, resulta menos efectivo cultivarlo en ellas. Además, la producción de lípidos del cultivo control de *Chlorella pyrenoidosa* sola en una mezcla de 50% purín vacuno y 50% suero ácido de queso, en estanques abiertos agitados de 200L fue de  $160 \pm 9 \text{ mg.g}^{-1}$  y de  $68 \pm 5 \text{ mg.g}^{-1}$  para la biomasa obtenida del cultivo de *Chlorella pyrenoidosa* consociada con la bacteria promotora del crecimiento *Azospirillum brasiliense*.

Las cromatografías en placa realizadas a los extractivos lipídicos de las biomassas en diferentes momentos a lo largo del período de estudio muestran una mayor intensidad en la zona de las clorofilas para las muestras del cultivo de *Chlorella pyrenoidosa* consociada con la bacteria promotora del crecimiento *Azospirillum brasiliense* en contraposición con una más variada coloración en la zona de los aceites (zona en la que también eluyen algunos compuestos de alto valor agregado como ésteres de astaxantina) para el cultivo control de *Chlorella pyrenoidosa* sola en una mezcla de 50% purín vacuno y 50% suero ácido de queso. Estos extractivos lipídicos contienen, entonces, biomoléculas de alto valor agregado que justifican su aislamiento de la biomasa algal tanto o más que las grasas y aceites a los cuales acompañan.

Se ha logrado llevar a cabo exitosamente un cultivo de una cepa de microalgas que consorciada con una bacteria promotora de crecimiento o sin ella, es capaz de crecer en efluentes de la industria láctea, tales como el purín vacuno y el suero ácido de queso, sin esterilizar, ni diluir, ni agregar nutrientes, lo que disminuye la huella hídrica, de carbono y energética, de un cultivo tradicional de microalgas.

Son necesarios más estudios como el presente, dado que la mayor cantidad de información encontrada en publicaciones han estudiado cultivos de microalgas en efluentes esterilizados o diluidos con agua dulce, que en un bajísimo porcentaje, son escalados a volúmenes de planta piloto o a condiciones reales en el exterior. Estos estudios de laboratorio aislados de su escalado a condiciones reales, son intervenciones que la autora de este trabajo encuentra inconducentes al desarrollo de tecnologías que nos permitan crear procesos industriales sustentables para ser trasferidos a los pequeños y medianos productores. La autora sostiene que considerar los efluentes como materias primas para un proceso industrial en lugar de tratarlos solo como flujos de desechos, es prioritario para poder aplicar en su estudio, todo el avance que hemos hecho en la optimización de procesos industriales.

## Referencias

- Abdel-Raouf, N., A. A. Al-Homaidan and I. B. Ibraheem (2012). "Microalgae and wastewater treatment." Saudi J Biol Sci 19(3): 257-275.
- Borowitzka, M. (1992). "Algal biotechnology products and processes – matching science and economics." Journal of Applied Phycology 4(3): 267-279.
- de-Bashan, L. E., Y. Bashan, M. Moreno, V. K. Lebsky and J. J. Bustillos (2002). "Increased pigment and lipid content, lipid variety, and cell and population size of the microalgae *Chlorella* spp. when co-immobilized in alginate beads with the microalgae-growth-promoting bacterium *Azospirillum brasiliense*." Canadian Journal of Microbiology 48(6): 514-521.
- Fenton, O. and D. Ó hUallacháin (2012). "Agricultural nutrient surpluses as potential input sources to grow third generation biomass (microalgae): A review." Algal Research 1(1): 49-56.
- Olgún, E. J. (2012). "Dual purpose microalgae–bacteria-based systems that treat wastewater and produce biodiesel and chemical products within a Biorefinery." Biotechnology Advances 30(5): 1031-1046.
- Oswald, W. J. (2003). "My sixty years in applied algology." Journal of Applied Phycology 15(2-3): 99-106.
- Prajapati, S. K., et al. (2014). "Algae mediated treatment and bioenergy generation process for handling liquid and solid waste from dairy cattle farm." Bioresource Technology 167(0): 260-268.

Prazeres, A. R., et al. (2012). "Cheese whey management: A review." *J Environ Manage* 110: 48-68.

Ramanan, R., Z. Kang, B.-H. Kim, D.-H. Cho, L. Jin, H.-M. Oh and H.-S. Kim (2015). "Phycosphere bacterial diversity in green algae reveals an apparent similarity across habitats." *Algal Research* 8: 140-144.

# Una aproximación a la definición de Patrones a partir de Buenas Prácticas para el desarrollo de sistemas de Gobierno Electrónico

## An Approach to the Patterns definition from Good Practices for the Electronic Government systems development

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Oscar Carlos Medina**

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba

omedina@frc.utn.edu.ar

Director/es:

**Mario Alberto Gropo**

**Marcelo Martín Marciszack**

### Resumen

La propuesta de la presente Tesis de Doctorado es elaborar un modelo de análisis para definir patrones de Buenas Prácticas de e-Gobierno que se puedan aplicar en el Modelo Conceptual de los sistemas del sector público con el fin de facilitar su construcción con mayor nivel de calidad. La dimensión que se intenta optimizar con esta propuesta es el nivel de calidad de sistemas de Gobierno Electrónico de Argentina en particular, y de Iberoamérica en general, al no haberse identificado un modelo de solución exitoso para tomar como punto de partida. Se exponen en este artículo los Objetivos y Metodología de esta investigación, como así también los resultados obtenidos a la fecha y que fueron difundidos en publicaciones científicas y transferencias acreditadas formalmente.

Palabras claves: Patrones, e-Gob, Buenas Prácticas, Modelado Conceptual, Gobierno Electrónico.

### Abstract

The proposal of this PhD Thesis is to develop an analysis model to define e-Government Good Practices patterns that can be applied in the Conceptual Model of the systems of the public sector in order to facilitate its construction with greater quality level. The dimension that is tried to optimize with this proposal is the Electronic Government systems quality level of Argentina in particular, and of Ibero-America in general, since a successful solution model has not been identified to take as a starting point. The Objectives and Methodology of this research are presented in this paper, as well the results obtained to date, which were diffused in scientific publications and formally accredited transfers.

Keywords: Patterns, e-Gov, Good Practices, Conceptual Modeling, Electronic Government.

### Introducción

De la misma forma que algunos sistemas de información basan su diseño en un conjunto de mejores prácticas de negocio para resolver problemáticas bien definidas, como por ejemplo los de ERP (acrónimo en inglés de Planeamiento de Recursos Empresariales), sería conveniente que existieran un conjunto de Buenas Prácticas de Gobierno Electrónico, las cuales pudieran referenciarse y ser utilizadas en el Modelado Conceptual del software e-Gob.

El estudio del Modelado Conceptual de sistemas de información es abordado desde el enfoque de la Ingeniería de Software y en la actualidad se continúa buscando la mejor forma de resolverlo tal como se evidencia en [1], [2] y [3].

Una alternativa posible es emplear el concepto de patrones en recomendaciones de prácticas como soluciones adecuadas al contexto de los procesos de negocio gubernamentales, por ejemplo trabajando con distintos tipos de patrones de análisis y diseño. El concepto de patrón es el formulado por Christopher Alexander quien lo define como “*una regla de tres partes, que expresa una relación entre un cierto contexto, un problema y una solución*” [4]. Se propone construir con ellos un Modelo Conceptual que se adapte al nuevo contexto aprovechando la propiedad de reusabilidad de la solución que ofrecen los patrones.

Para lograr este cometido, la investigación subyacente de la Tesis de Doctoral plantea los siguientes objetivos:

- a) Objetivo general  
Definir patrones a partir de Buenas Prácticas que puedan incorporarse en el Modelo Conceptual de sistemas de Gobierno Electrónico de Argentina, en el marco de un modelo iberoamericano de software público.
- b) Objetivos específicos
  - i) Caracterizar el conjunto de Buenas Prácticas de Gobierno Electrónico más representativas en la actualidad y en un contexto iberoamericano.
  - ii) Identificar los tipos de patrones de software existentes que permitan definir Buenas Prácticas de e-Gobierno y describir sus características básicas.
  - iii) Describir un modelo de análisis que permita definir patrones de Buenas Prácticas de e-Gobierno.
  - iv) Proponer un método de selección y aplicación de patrones de Buenas Prácticas en el Modelo Conceptual de sistemas de Gobierno Electrónico.
  - v) Evaluar la aplicación de estos patrones de Buenas Prácticas en sistemas de Gobierno Electrónico utilizando un modelo de calidad de software específico.

El diseño metodológico de este trabajo tiene un enfoque cualitativo con estudios exploratorios de Buenas Prácticas de Gobierno Electrónico y de patrones de software dentro del marco teórico de la Ingeniería de Software. Se propone realizar un análisis descriptivo de los patrones que pueden aplicarse en el Modelo Conceptual de software público iberoamericano. Como resultado de la investigación se obtendrá:

- a) Un modelo de análisis que permita definir Buenas Prácticas de e-Gobierno utilizando patrones como herramienta
- b) Un método de selección y aplicación de estos patrones a un nuevo sistema e-Gob.
- c) La comprobación de manera experimental que con este nuevo modelo de análisis se optimizó el nivel de calidad del software de acuerdo a un modelo de medición y evaluación específico para sistemas de Gobierno Electrónico utilizando un procedimiento multicriterio AHP (Analytic Hierarchy Process).

## Resultados

Los resultados obtenidos a la fecha, en función de los objetivos de la investigación, se pueden agrupar en las siguientes áreas de incumbencia:

- a) Proyectos de I+D+i.
- b) Libros.
- c) Capítulos de libros.
- d) Publicaciones con referato en revistas científicas.
- e) Publicaciones en congresos y reuniones científicas.
- f) Transferencias acreditadas formalmente.

A continuación se describen brevemente cada uno de estos resultados señalando sus referencias en caso que se deseé profundizar en el contenido.

**Proyectos de I+D+i.** La Tesis Doctoral se radicó inicialmente en el proyecto de investigación homologado PID 3604 “Implementación de patrones en la validación de Modelos Conceptuales” que finalizó el 31/12/2018. Pero antes se conformó un equipo de docentes investigadores y becarios que aplicaron y obtuvieron la aprobación de dos nuevos proyectos de investigación con financiamiento y con foco en el tema central de la Tesis. En primer lugar el PID UTN4853 “Un Modelo de Análisis para aplicación de Patrones de buenas prácticas en el Modelado Conceptual de Gobierno Electrónico” dirigido por el Prof. Dr. Mario Alberto Groppo y codirigido por el Prof. Ing. Calixto Maldonado con un plan de desarrollo desde el 01/01/2018 hasta el 31/12/2020. También se obtuvo la aprobación, Resolución N° 79/2018, de un financiamiento del programa G.R.F.T., Grupos de Reciente Formación con Tutores, del Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Provincia de Córdoba, para llevar a cabo el proyecto de investigación intermedio “Propuesta para la definición de Patrones a partir de Buenas Prácticas para el desarrollo de sistemas de Gobierno

Electrónico” dirigido por el doctorando y tutorado por el Prof. Dr. Mario Alberto Gropo desde el 01/01/ 2019 hasta el 31/07/2020. En ambos proyectos se desarrollan actividades de investigación concomitantes con los objetivos específicos de la Tesis Doctoral.

**Libros.** El doctorando es coautor del libro “Patrones en la construcción del Modelo Conceptual para sistemas de información” [5] publicado con financiamiento del programa PRO.TR.I., Proyectos de Transferencia de Resultados de Investigación y Comunicación Pública en la Ciencia, del Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Provincia de Córdoba, Resolución N° 106/2017. La primera edición de diciembre de 2018 consta de 300 ejemplares en papel pero además se distribuye en forma gratuita la versión electrónica desde el sitio web del Centro de Investigación CIDS de U.T.N. – F.R.C.: <http://www.cids.frc.utn.edu.ar/>. En esta publicación se formalizó una propuesta para la definición de un Modelo Conceptual en el desarrollo de Sistemas de Información, que tiene como punto de partida la utilización de Patrones de Procesos del modelo de negocios. En ese marco, se identificaron los patrones de procesos que permiten definir Buenas Prácticas de e-Gobierno, se describieron sus características básicas y se exemplificó con un caso práctico de aplicación en un Organismo Público. El doctorando expuso recientemente la publicación en formato poster en COPUCI 2019 [6].

**Capítulos de libros.** El mencionado caso práctico fue desarrollado más en detalle y publicado como capítulo del libro “Trends and Applications in Software Engineering” [7]. En este trabajo se expone la aplicación de patrones de procesos y de objetivos en el modelado de un software móvil denominado “Ubícuo” que está implementado, entre otros clientes, en EPEC, la empresa pública de energía de Córdoba. Nuevamente en el mismo libro, se va a publicar en la edición del presente año, otro trabajo donde el doctorando es coautor [8]. En este artículo se pone a consideración el empleo de patrones de objetivos en el Modelado de Negocios de un sistema de Educación Pública, también para la Provincia de Córdoba.

**Publicaciones con referato en revistas científicas.** Se publicó en la revista científica de U.TN. un artículo [9] que introduce en la temática de los sistemas de Gobierno Electrónico de Argentina, en un marco referencial iberoamericano, a partir de la enunciación de los conceptos básicos de E-Gobierno y Modelado Conceptual desde el punto de vista de la Ingeniería de Software hasta el relevamiento de su situación actual, a los fines de identificar y caracterizar la incorporación de buenas prácticas en el Modelo Conceptual de este software.

**Publicaciones en congresos y reuniones científicas.** Se puso a consideración de la comunidad científica nacional e internacional la propuesta de análisis de la Tesis Doctoral que consiste en caracterizar patrones de Buenas Prácticas de E-Gobierno que se puedan utilizar en el Modelo Conceptual de los sitios web del sector público para que facilite su construcción con mayor nivel de calidad. Se expuso y publicó en Argentina en las jornadas WICC 2018 [10] y en España en CISTI 2018 [11]. También se presentó y publicó en CONAIISI 2018 un tercer trabajo [12] sobre la incorporación de patrones de procesos y objetivos en el modelado del sistema de gestión de consultas de ciudadanos de la Caja de Jubilaciones, Pensiones y Retiros de Córdoba. Los patrones publicados en [7], [8] y [12] forman parte de un catálogo de patrones para poner a prueba, en la fase de experimentación de la Tesis Doctoral, método de selección y aplicación de estos patrones a un nuevo sistema e-Gob.

**Transferencias acreditadas formalmente.** Dentro de las transferencias de resultados del proyecto de investigación PID 3604 “Implementación de patrones en la validación de Modelos Conceptuales”, se formalizó con dos instrumentos las actividades de formación y trabajo en conjunto con la Caja de Jubilaciones, Pensiones y Retiros de Córdoba. Por una parte se firmó un convenio de transferencia en el año 2017 que se iniciaba con el dictado del taller “Utilizando patrones para comprender procesos de negocio” en las oficinas del Organismo Público. A posteriori se realizaron actividades de modelado utilizando patrones en un módulo del sistema informático de la Entidad y se elaboraron artículos en conjunto, que fueron compilados y presentados en un PDTs, Proyecto de Desarrollo Tecnológico y Social, aprobado en el corriente año por la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado de U.T.N. para ser incorporado al Banco de Proyectos de Desarrollo Tecnológico y Social (BPDTS) de la Secretaría de Gobierno de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la Nación. Además, el artículo [11] fue presentado en “Vincular Córdoba 2019” en formato de poster en U.T.N. – F.R.C., y se dio una breve disertación denominada PDO sobre “Transferencia de resultados de Investigación a una Carrera Universitaria” junto con el Co-Director de la Tesis Doctoral [13].

Finalmente, se hace una breve reseña de las actividades en ejecución y los próximos pasos. Se presentaron artículos sobre casos de estudio del empleo de patrones de arquitectura y patrones de escenario en sistemas de Gobierno Electrónico. También está en desarrollo en un lenguaje de código abierto un software denominado “PatCat - Pattern Catalogue”, que permite a modo de prueba de concepto evaluar un método de selección de patrones de un catálogo predeterminado a partir de la identificación de un problema ya resuelto anteriormente en el ámbito de E-Gobierno. La próxima actividad de la investigación es el diseño, ejecución y análisis de la fase experimental de la Tesis Doctoral. El

objetivo es evaluar si la propuesta de análisis, incorporando patrones al Modelo Conceptual inicial, optimiza el nivel de calidad del software de acuerdo a un modelo de medición y evaluación específico para sistemas de Gobierno Electrónico, para lo cual se seleccionó al Modelo MoQGEL [14]. Se prevé instrumentar el experimento empleando métodos de Ingeniería de Software basada en evidencias como los descriptos en [15].

## Referencias

- [1] Pohl, K. & Rupp, C. (2015). Requirements Engineering Fundamentals: A Study Guide for the Certified Professional for Requirements Engineering Exam - Foundation Level - IREB compliant. 2nd Edition, International Requirements Engineering Board.
- [2] Sommerville, I. (2011). Ingeniería de Software. 9a Edición en español", Pearson.
- [3] Wiegers, K. & Beaatty, J. (2013). Software Requirements (3rd Edition) (Developer Best Practices). Microsoft.
- [4] Alexander, C. (1979). The Timeless Way of Building. Oxford University Press - New York.
- [5] Marciszack, M.M., Moreno, J.C., Sánchez, C.E., Medina, O.C., Delgado, A.F., Castro, C.S. (2018). Patrones en la construcción del Modelo Conceptual para sistemas de información. Editorial edUTecNe, U.T.N.
- [6] COPUCI 2019 – VII Congreso Internacional de Comunicación Pública de la Ciencia y la Tecnología. Extraído el 11/10/2019, de <https://copuci.wordpress.com>.
- [7] Medina, O.C, Pérez Cota, M., Marciszack, M.M., Martin, S.M., Pérez, N., Dean, D.D. (2018). Conceptual Modelling of a Mobile App for Occupational Safety Using Process and Objectives Patterns. Publicado en "Trends and Applications in Software Engineering" págs. 186-195, Springer.
- [8] Meloni, B.E., Pérez Cota, M., Medina, O.C., Marciszack, M.M. (2019). Objectives Patterns Applied to the Business Model of a Public Education System. A publicarse en "Trends and Applications in Software Engineering", Springer.
- [9] Medina, O.C, Marciszack, M.M., Groppo, M.A. (2018). Aproximación descriptiva a las Buenas Prácticas de Gobierno Electrónico y a su incorporación en el Modelado Conceptual de Sitios Web Públicos de Argentina. Revista "Tecnología y Ciencia" en línea, N° 31, Artículo 107, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.
- [10] Medina, O.C, Marciszack, M.M., Groppo, M.A. (2018). Un Modelo de Análisis para aplicación de patrones de Buenas Prácticas en el Modelado Conceptual de Gobierno Electrónico. Publicado en actas de WICC 2018, Red UNCI y UNNE Universidad Nacional del Nordeste.
- [11] Medina, O.C, Marciszack, M.M., Groppo, M.A. (2018). Proposal for the patterns definition based on good practices for the electronic government systems development. Publicado en actas de CISTI 2018 – 13th Iberian Conference on Information Systems and Technologies.
- [12] Medina, O.C, Cánepe, P.A., Gruppo, M.O., Groppo, M.A. (2018). Un caso de estudio de patrones de Gobierno Electrónico para gestión de consultas de ciudadanos. Publicado en actas de CONAIISI 2018, Red RIISIC, CONFEDI y Universidad CAECE.

[13] Vincular Córdoba 2019 – Jornadas de articulación para la Innovación 5º Edición. Extraído el 11/10/2019, de <https://vincularcordoba.com>.

[14] Sá, F.A., & Rocha, A. (2017). Qualidade do Governo Eletrónico. Modelo MoQGEL. Ed. Sílabo.

[15] Genero Bocco, M., Cruz-Lemus, J.A., Piattini Velthuis, M.G. (2014). Métodos de investigación en ingeniería del software. Ed. Ra-Ma.

# Reconocimiento y clasificación de fibras optimizando una red neuronal basada en el modelo neocortical

## Fiber recognition and classification optimizing a neural network based on the neocortical model

Presentación: 00/00/0000

Doctorando:

**Marcelo Arcidiácono**

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba  
marceloarcidiacono@gmail.com

Director/es:

**Eduardo Destefanis**

### Resumen

En el contexto de la sustentabilidad productiva de fibras textiles, la oportunidad de contar con un método accesible y económico para reconocer y clasificar tipos específicos y obtener así una medida de calidad confiable por parte de productores rurales, es de vital importancia. En el presente trabajo se optimiza un método de reconocimiento y clasificación de objetos basado en una Memoria Temporal Jerárquica para lograr dicho objetivo. La Memoria Temporal Jerárquica, inspirada en la teoría de la memoria predicción del cerebro humano, consiste en una estructura de árbol de nodos computacionalmente conectados los cuales utilizan un conjunto particular de reglas para memorizar objetos que aparecen en diferentes orientaciones [Hawkins & Ahmad]. En concordancia con este modelo, se aplican algoritmos basados en los mecanismos de visión humana para preprocesar las imágenes de entrada. Así, las imágenes de entrada son sometidas a un proceso basado en un modelo matemático para resaltar las características visuales más relevantes (tal como lo hace el cerebro humano). En comparación con el método original de la Memoria Temporal Jerárquica, los resultados experimentales obtenidos exhiben una mejora en el rendimiento y precisión, logrando además un entrenamiento más rápido que conserva la robustez original.

Palabras claves: fibra, redes neuronales.

### Abstract

In the productive sustainability of animal textil fiber framework, having a quick, safe and inexpensive method that allows to obtain a measure of fiber quality to compete in local and international markets, is highly beneficial for farmers. In this work, a method of recognition and classification of objects based on a Hierarchical Temporary Memory is optimized for that purpose. The Hierarchical Temporary Memory, inspired by the theory of prediction memory of the human brain, consists of a tree structure of computationally connected nodes which have a particular set of rules for memorizing objects that appear in different orientations [Hawkins & Ahmad]. The input images were subjected to a preprocessing based on a mathematical model to highlight the most relevant visual characteristics. The experimental results demonstrated an improvement in performance and precision.

Keywords: fiber, neural network.

## Introducción

Tanto la identificación como la caracterización de pelos y fibras de origen animal, adquiere importancia relevante en el análisis y estudio de sus propiedades para usos textiles e industriales, incluso artesanales [Ford]. Se estima que más de un millón de pequeños productores de los Andes centrales en Sudamérica tienen alpacas y llamas como principal medio de subsistencia [Mueller]. Estos animales proveen carne, leche, fibra, energía de transporte y guano y, además, constituyen un elemento importante de la identidad cultural de sus pueblos. Poblaciones definidas de estos camélidos califican para ser capturadas, esquiladas y liberadas generando un ingreso adicional a las comunidades en que viven. El aumento de la producción de fibras y demás productos de camélidos sudamericanos, a la vez de preservar un recurso genético animal crítico y los valores culturales asociados y mejorar la calidad de vida de muchos pequeños productores, debe ser parte de una estrategia global de inversión sostenida en investigación y desarrollo. En la República Argentina, el Programa Nacional Fibras Animales [Mueller] considera valiosa la comercialización, producción, e industrialización de lana, mohair, cashmere, llama, guanaco y vicuña. El valor de la fibra textil está dado, fundamentalmente, por su finura promedio además de otras propiedades que hacen a establecer su cotización tales como el índice de confort PF (Prickle Factor) que constituye el porcentaje de fibras con diámetros mayores a 32 micrones, la presencia o ausencia de medulación<sup>1</sup>, el crimpado<sup>2</sup> y la forma y altura de las escamas [Adot]. Para determinar una medida satisfactoria de calidad de la fibra textil de origen animal, además de tener en cuenta defectos obvios como la pigmentación y la presencia de fibras atípicas o meduladas [Cancio], la característica de mayor importancia es el diámetro medio. Fibras más finas tienen más aplicaciones industriales y en consecuencia tienen mayor valor económico [Mueller]. Reconocer y clasificar apropiadamente cada tipo de fibra, para medir sus características biomecánicas más relevantes, constituye el objetivo de este trabajo.

### Estrategia basada en el modelo del neocortex

El problema del reconocimiento y clasificación de objetos en imágenes parece simple a primera vista, pero a menudo es difícil de resolver. No hay una manera obvia de manejar estos problemas y existen muchas técnicas diferentes. El reconocimiento visual de patrones, tal como la lectura de caracteres o la discriminación de formas, es una tarea sencilla y natural en seres humanos. La verdadera dificultad consiste en diseñar un algoritmo computacional capaz de hacer esto de la misma manera. Quizás, una de las mejores estrategias sea aprender del propio cerebro, estudiando el mecanismo con el que se procesa la información visual y tratando de usarlo en el principio de diseño de nuevos algoritmos. Más precisamente, cómo puede sintetizarse una red neuronal que tenga la misma habilidad que el cerebro humano. Un resultado de dicha aproximación en el reconocimiento de patrones es el llamado «neocognitrón» [Fukushima].

En el área visual del cerebro, se encontraron neuronas que responden selectivamente a características locales de un patrón visual tales como líneas y bordes y, en particular, orientaciones [Huble]. En la zona más alta de la corteza visual, existen células que responden selectivamente a ciertas figuras como círculos, triángulos, cuadrados o incluso al rostro humano [Bruce]. De acuerdo a esto, el sistema visual parece tener una estructura jerárquica en la que primero se extraen características simples de un patrón estímulo y luego se integran características más complejas. En esta jerarquía, una celda en una capa superior generalmente recibe señales desde un área más amplia de la retina siendo insensible a la posición del estímulo.

En este trabajo proponemos un método mejorado de reconocimiento y clasificación de objetos basado en la técnica de Memoria Temporal Jerárquica (Hierarchical Temporal Memory HTM) inspirada en la teoría de predicción del cerebro humano [Hawkins & Ahmad]. La Red HTM fue propuesta por Jeff Hawkins y modela algunas de las estructuras y propiedades algorítmicas del neocortex. La Red HTM es un modelo biométrico basado en la teoría memoria-predicción de la función cerebral descripta en [Hawkins & Blakeslee]. Se trata de un método para descubrir e inferir las causas de alto nivel de los patrones y secuencias de entrada observados, construyendo así un modelo cada vez más complejo de la realidad. Una Red HTM combina y se extiende a enfoques utilizados en redes bayesianas y algoritmos de agrupación espacial y temporal mediante el uso de una jerarquía en forma de árbol. La Red HTM se ha utilizado con éxito para el reconocimiento de objetos [Bundzel] [George] ya que el proceso de construcción de mapas de la realidad tiene características intrínsecamente similares a la de identificación de objetos. Al tratar el problema de identificación de fibras como un problema de reconocimiento espacial, proponemos resolverlo con una Red HTM, usando como base los mecanismos de la visión humana en la implementación de un algoritmo que permita pre procesar las imágenes de entrada. De esta forma, las imágenes de entrada se someten a un procesamiento basado en un modelo matemático que permite realizar las características visuales más sobresalientes, aquellas que la vista humana mayormente detecta.

### Estructura de un HTM

La Memoria Temporal Jerárquica está inspirada en las redes bayesianas, sin embargo, su principal característica es la de modelar la estructura algorítmica del neocortex [Mittal]. Una Red HTM es un sistema organizado jerárquicamente, dividido en varios niveles compuestos de nodos computacionales adjuntos. Al ascender, el número de nodos disminuye siendo tan solo uno en el nivel superior. El número de nodos en el nivel  $k$  es  $22n - k$ , donde  $n$  es el número total de niveles en la red. El nivel más bajo corresponde a las imágenes que se presentan a la Red. Las imágenes de entrada se dividen a su vez en cuadros de  $m \times m$  pixeles haciendo corresponder cada cuadro de la imagen de entrada a un nodo del primer nivel, así, los nodos del primer nivel reciben entradas de áreas específicas llamadas campos

receptivos. El flujo de inferencia de uno a otro nodo, sigue una trayectoria ascendente. Los nodos en niveles inferiores pueden encontrar causas pertenecientes a una escala de tiempo y entrada limitada, mientras que los nodos en niveles superiores encuentran causas que pertenecen a una escala de tiempo y entrada más amplia. Independientemente del nivel al que pertenecen, cada nodo sigue el procedimiento algorítmico descripto en [George & Jaros] dividido en dos módulos diferentes: el módulo espacial y el módulo temporal y realiza dos operaciones distintas: la primera, entrenamiento, incluye procesamiento temporal y espacial; la segunda, inferencia, produce las salidas que alimentan los nodos en los niveles superiores.

### El módulo espacial

Un nodo en el primer nivel recibe un cuadro de tamaño  $m \times m$  píxeles del correspondiente campo receptivo. Este cuadro se mapea en un vector de entrada  $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_{m \times m})$  donde los  $q_i$  corresponden al valor de cada pixel. El nodo es expuesto secuencialmente a las imágenes de entrenamiento y aprende el espacio de cuantificación del vector de entrada. El subespacio de dichos vectores, eventualmente añadidos al nodo, constituye los centros de cuantificación. Este procedimiento de aprendizaje se implementa mediante un algoritmo simple, gobernado por un parámetro de umbral  $D$ , que corresponde a la distancia euclídea mínima por encima de la cual un vector de entrada se considera diferente de los centros de cuantificación existentes. Cada nuevo vector de entrada se comprueba contra el centro de cuantificación con una distancia menor a  $D$ , en ausencia de tal centro, el nuevo vector se agrega al nodo convirtiéndose en un nuevo centro de cuantificación, de lo contrario, se ignora. El valor de umbral de  $D$  debe elegirse con cuidado, ya que un valor demasiado pequeño puede conducir a un nodo con demasiados centros de cuantificación. Por otro lado, un valor demasiado grande puede conducir a un nodo con centros de cuantificación correspondientes a vectores de entrada muy diferentes entre sí. Este procedimiento de aprendizaje converge cuando la tasa de incorporación de nuevos centros de cuantificación es mucho menor a un valor predefinido. Una vez que el procedimiento de aprendizaje concluye, el módulo espacial está entrenado y puede producir salidas que alimenten el módulo temporal.

### El módulo temporal

El módulo temporal aprende a partir de las salidas del módulo espacial. Por cada nuevo vector de entrada presentado a un nodo se calculan las distancias euclidianas entre dicho vector y los centros de cuantificación. La probabilidad de que el vector de entrada pertenezca a cada centro alimenta el módulo temporal para formar la llamada Matriz de Adyacencia Temporal (MAT). Si el módulo espacial consta de  $N$  centros de cuantificación, se crea primero una matriz  $T N \times N$  en cero. Las filas y las columnas de la matriz corresponden a los centros activados en los tiempos  $t$  y  $t + 1$ , respectivamente. De esta forma, el elemento  $T_{ij}$  de la MAT se incrementa en uno cuando el centro de cuantificación correspondiente es activado por un vector de entrada en los tiempos  $t$  y  $t + 1$  y la operación se repite hasta que la matriz logra suficiente estabilidad. El significado físico de este procedimiento es que los centros de cuantificación con tiempos próximos se agrupan juntos en  $T$ . Luego la matriz se usa para aprender una combinación de cadenas de Markov de primer orden, definidas sobre el set de centros de cuantificación.

### Agrupamiento temporal

El siguiente paso incluye la partición de la MAT, que es una matriz grande de transición. El objetivo principal de esta operación es agrupar los centros de cuantificación en subgrupos temporales coherentes. Cada subgrupo corresponde a una cadena de Markov e incluye centros de cuantificación que es probable ocurran secuencialmente en el tiempo [George & Hawkins]. Si consideramos a la MAT como una red dirigida ponderada, este problema se trata como una partición gráfica y el algoritmo que ha sido adoptado como solución es el descripto por George y Jaros en [George & Jaros]:

1. Localizar el centro de cuantificación con la mayor conectividad.
2. Seleccionar los  $M$  centros de cuantificación con mayor conectividad con el centro del paso anterior.
3. Repetir el paso anterior para cada nuevo centro de cuantificación agregado.
4. Crear un nuevo grupo compuesto por los centros que surgen de los pasos 2 y 3.
5. Repetir, desde el paso 1, hasta que todos los centros de cuantificación hayan sido agregados a un grupo.

La salida del módulo temporal será un vector que contendrá el número de grupos temporales creados para un nodo. El entrenamiento termina al completar la partición gráfica y el nodo es capaz de hacer inferencia.

En este trabajo, tanto el módulo espacial como el módulo temporal se reemplazan con rutinas optimizadas que se proponen a continuación. En el módulo espacial el algoritmo propuesto permitirá almacenar nuevos centros de cuantificación de manera más eficiente. En cuanto el módulo temporal, la matriz  $T$  se reemplaza por una matriz de autocorrelación que permite potenciar el análisis factorial.

### Descripción del algoritmo propuesto

La contribución de este trabajo es doble. Por un lado, sobre las imágenes de entrada, cortes longitudinales de fibra textil, se aplica un algoritmo de mejoramiento cuyo objetivo es perfeccionar topológicamente la estructura de la

imagen. Durante este proceso, se extraen las coordenadas de la imagen que corresponden a la información de las regiones relevantes. Por otro lado, se utiliza sólo la información extraída para entrenar una Red HTM.

### Filtro de Gabor modificado

El método de mejoramiento de la imagen de entrada adoptado en este trabajo se basa en un filtro de Gabor, técnica que combina dos capacidades de filtrado: una en el dominio espacial y otra en el dominio de frecuencia. Es esta característica específica la que se explota para mejorar la estructura de la imagen. La base de esta técnica se encuentra en una de las aplicaciones más recientes en las que se filtra con Gabor en el dominio de frecuencia para mejorar la estructura de huellas dactilares [Li]. Tradicionalmente se asume que la estructura paralela de crestas y valles, en huellas dactilares, recorrida ortogonalmente a la orientación local de las líneas de crestas, conforman una onda plana de forma sinusoidal combinada con ruido. Esto supone que la señal orthogonal a la orientación local de las crestas, es aproximadamente una onda sinusoidal discreta, con lo que sería suficiente sintonizar el filtro a la orientación local y a la frecuencia de la onda conformada por las crestas y valles para poder eliminar el ruido y restablecer la estructura paralela de crestas y valles de la huella original. Siguiendo el trabajo de Yang et al. en [Yang] se aplica este enfoque, teniendo en cuenta que las fibras pueden ser consideradas como dos, tres y hasta cuatro crestas paralelas según se trate de fibras meduladas o no meduladas (en algunos casos, dependiendo del ancho de la médula, ésta se presenta en la imagen agregando una o dos crestas paralelas a los bordes de la fibra).

### Módulo espacial modificado

El módulo espacial es expuesto secuencialmente a las imágenes de entrada modificadas. El objetivo es que el módulo espacial aprenda un subconjunto representativo de los vectores de entrada. Los vectores de entrada almacenados son los centros de cuantización que codifican el conocimiento de la red. Es muy importante que estos centros se seleccionen cuidadosamente para garantizar que el módulo espacial aprenda un conjunto finito de centros de cuantización a partir de un número virtualmente infinito de vectores de entrada. Debe alcanzarse en este punto un equilibrio entre el número de centros de cuantización almacenados y el resto de espacio. El algoritmo propuesto permite almacenar nuevos centros de cuantificación de manera más eficiente.

### Módulo temporal modificado

Lo expresado anteriormente respecto al módulo temporal es aplicable en aplicaciones donde la entrada corresponde a una secuencia basada en el tiempo tales como imágenes de video, etc. Los vectores de entrada que se presentan en el campo receptivo de un nodo a lo largo del tiempo corresponden al mismo contenido desplazado por una pequeña porción de píxeles. En tales casos los vectores de entrada con proximidad temporal también tendrían espacio. No obstante, en el reconocimiento y problemas de categorización, donde el sistema debe entrenarse a partir de un conjunto de imágenes sin proximidad temporal, la aproximación no tiene un significado físico. Es raro que las imágenes de entrada presentadas a un nivel más bajo, de forma sucesiva, comparten información común. Como consecuencia de esto, el campo receptivo de un nodo recibe vectores que pueden diferir notablemente. Como sea, la matriz  $T$  es altamente afectada por el orden de las imágenes que alimentan el nivel más bajo de la Red.

En el presente trabajo manejamos el módulo temporal de una manera diferente poniendo una matriz  $T$  que es una matriz de autocorrelación.

## Resultados

En este trabajo se implementó el algoritmo original [George & Jaros] para compararlo contra el optimizado. Las dos redes fueron compiladas con la misma estructura garantizando así la comparabilidad de los resultados experimentales. En ambas versiones se implementó una red de 4 niveles. El nodo ubicado en la cima de la jerarquía es el de clasificación con imágenes de entrada de  $32 \times 32$  píxeles. Así, cada nodo en el nivel más bajo recibe un cuadro de  $4 \times 4$  píxeles que luego se adaptan a los vectores de entrada. Para la validación experimental se construyó un set de datos de pruebas a partir de un modelo esquemático de una fibra en corte longitudinal no medulada de llama.

Para maximizar el rendimiento de una Red HTM la selección de los parámetros para el módulo espacial es de gran importancia. Se debe determinar el umbral  $D$ , como criterio para agregar nuevos centros de cuantización en el módulo espacial y la tasa que finaliza el proceso de aprendizaje. La tasa de aprendizaje se fija en 0.1 y se supone fija para el resto del procedimiento experimental. La distancia  $D$  tanto para el módulo espacial original como el modificado se reguló de manera tal de maximizar la tasa de clasificación. El umbral más apropiado para el método original y el modificado fue de 0.4 y 0.1 respectivamente, alcanzando la tasa de clasificación correspondiente del 74.32% y el 82.33%. Los resultados obtenidos en la comparación de ambas redes han sido sumarizados en la Tabla 1.

Tipo Fibra	HTM original [%]	HTM original FGM [%]	HTM original autocorrelac. [%]	Propuesto [%]
No medulada	74.32	74.89	76.34	82.33

Tabla 1. Tasa de clasificación para el HTM original y el propuesto

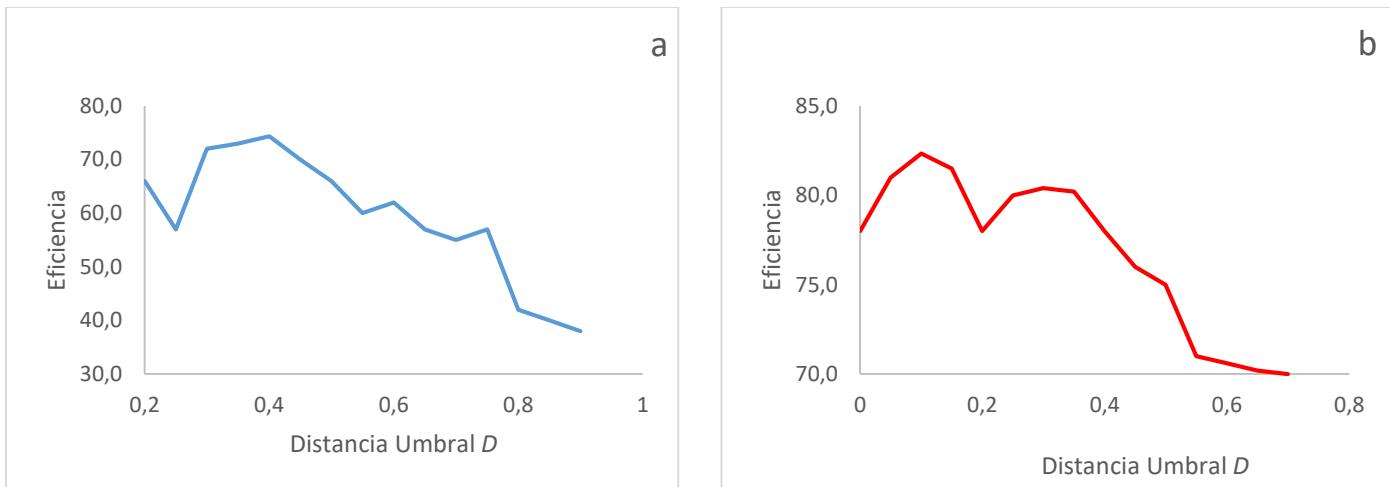


Fig. 1. Eficiencia basada en la distancia umbral  $D$  para el módulo espacial original (a) y el módulo espacial modificado (b).

Se ha presentado un método optimizado para el reconocimiento y clasificación de fibras basado en una Memoria Temporal Jerárquica. El proceso de optimización involucra cambios en los tres diferentes módulos de la Red. Primeramente, las imágenes fueron optimizadas y mapeadas mediante un Filtro de Gabor Modificado de acuerdo a un modelo matemático que permite realizar las características visuales más sobresalientes, aquellas que la vista humana mayormente detecta. A continuación, los centros de cuantización fueron almacenados más uniformemente y, finalmente, el reemplazo del módulo temporal por una matriz de autocorrelación para los centros de cuantización existentes en cada nodo. El procedimiento de aprendizaje se redujo en costo computacional y en consecuencia, decreció el tiempo de entrenamiento. Se logró una eficiencia del 82.33% con la red optimizada contra un 74.32% de la configuración original.

Por otro lado, el presente trabajo intenta contribuir en el proceso de reconocimiento y clasificación de fibra para obtener una medida confiable y soportar indicadores de calidad de la fibra. Además, pretende constituirse en una herramienta útil y accesible que dará respaldo a las investigaciones científicas que se llevan adelante para intervenir en proyectos de desarrollo y promoción humana, y así conducir planes y formular recomendaciones viables para evitar la degradación de los recursos naturales y soslayar problemas de pobreza, marginalidad, emigración y desarraigo entre otros. Finalmente, intenta proporcionar una solución adecuada que permita difundir las cualidades de sustentabilidad para avalar comercialmente los productos textiles de la región.

## Referencias

- Adot, O. (2010) "Introducción a la industrialización de la lana y las fibras especiales", Documento Interno SUPRAD N°2,
- Bruce, C., Desimone, R. and Gross, C. G. (1981) "Visual properties of neurons in a polysensory area in superior temporal sulcus of the macaque", *Journal of Neurophysiology*, 46(2), 369-384.
- Cancio, A., Rebuffi, G., Mueller, J., Duga L. y Rigalt, F. (2016) "Parámetros cualitativos de la producción de fibras de llamas (Lama Gama) machos en la puna argentina", INTA EEA, Bariloche, INTA AER Trancas, INTA EEA Catamarca, Comunicación Técnica, PA 492.
- Ford, J. and Roff, W. (1954) "Identification of textile and related fibers", *Journal of the Textile Institute Transactions*, 45: 580-611.
- Fukushima, k. (1980) "Neocognitron: A self-organizing neural network model for a mechanism of pattern recognition unaffected by shift in position", *Biological Cybernetics*, 36(4), 193-202.
- George, D. & Jaros, B. (2007) "The htm learning algorithms", Whitepaper, Numenta Inc.

George, D. & Hawkins, J. (2009) "Towards a mathematical theory of cortical microcircuits." PLoS Comput. Biol. 5, e1000532.

George, D. (2008) "How the brain might work: A hierarchical and temporal model for learning and recognition," Ph.D., Department of Electrical Engineering, Stanford University, California, USA

Hawkins, J. and Blakeslee, S. (2004) "On intelligence", 1st ed. New York: Times Books.

Hawkins, J., Ahmad, S. and Dubinsky, D. (2011) "Hierarchical Temporal Memory including HTM Cortical Learning Algorithms", Numenta Inc. White paper.

Huher, D. H. and Wiesel, T. N. (1962) "Receptive fields, binocular interaction and functional architecture in the cat's visual cortex", Journal de Physiologie, 160 (1), 106-154.

Li, T., Chen, J. (2011) "A fingerprint image enhancement method based on Gabor filter", IEEE Mechanic Automation and Control Engineering (MACE), Second International Conference on 2011, pp 3773 – 3776.

Mittal, A., Pagalthivarthi, K. (2007) "Temporal bayesian network based contextual framework for structured information mining", Pattern Recognition Lett. 28, 1873–1884.

Mueller, J. (2011) "Documento Base de Programa Nacional: Fibras Animales", Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.

Muller, J. (1993) "Objetivos de mejoramiento genético para rumiantes menores", INTA EEA Bariloche, Comunicación Interna, PA 238.

Yang, J., Liu, L., Jiang, T., Fan, Y. (2002) "A modified Gabor filter design method for fingerprint image enhancement", National Laboratory of Pattern Recognition, Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, 2002.

# Estrategias de Abordaje y Visualización de Grandes Datos Mediante Grafos Semánticos

## Approach and Visualization Strategies of Big Data Using Semantic Graphs

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Valerio Frittelli**

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba

vfrittelli@gmail.com

Director/es:

**Mario José Diván**

### Resumen

La propuesta que aquí se realiza es diseñar y desarrollar una herramienta de medición de similitud documental, contemplando el análisis semántico y permitiendo la visualización de su esquema de relaciones, para facilitarle al usuario final la selección desde una base documental de carácter científico. Para esto, serán analizadas y comparadas diversas posibilidades existentes en cuanto al diseño de las estructuras de datos de soporte interno del motor de búsqueda (modelo vectorial, modelo probabilístico, variantes del modelo de rankeo por popularidad, o incluso variantes basadas en aplicación de meta-buscadores que procesen los resultados entregados por dos o más motores pre-existentes), a la vez que se propondrán nuevas variantes que puedan ajustarse mejor al contexto específico de esta investigación. En el área de la visualización de relaciones entre documentos, se trabajará en el diseño de un modelo de interfaz gráfica que represente a los documentos recuperados como objetos visualmente manejables, destacando también en forma visual las relaciones de similitud entre ellos.

Palabras claves: Similitud Documental, Análisis Semántico, Motores de Búsqueda, Visualización de Relaciones, Objetos Visualmente Manejables.

### Abstract

The proposal made here is to design and develop a document similarity measurement tool, contemplating the semantic analysis and allowing the visualization of its relationship scheme, to facilitate the final user the selection from a scientific documentary base. For this, various existing possibilities will be analyzed and compared in terms of the design of the internal support data structures of the search engine (vector model, probabilistic model, variants of the ranking model by popularity, or even variants based on application of meta-search engines that process the results delivered by two or more pre-existing engines), while new variants will be proposed that can better fit the specific context of this research. In the area of visualization of relations between documents, work will be done on the design of a graphical interface model that represents the recovered documents as visually manageable objects, also highlighting visually the similarity relations between them.

Keywords: Documentary Similarity, Semantic Analysis, Search Engines, Relationship Visualization, Visually Manageable Objects.

### Introducción

La búsqueda, recuperación y ordenamiento por relevancia de documentos cuyo contenido sea coincidente con una consulta realizada por un usuario es un problema del campo de la Recuperación de Información y tiene plena

vigencia. Esencialmente, representa el problema que deben resolver los motores de búsqueda sea que se apliquen para explorar la Web o bien para llevar adelante una búsqueda dentro de un contexto local. Existen diversos modelos matemáticos clásicos en los que se podría basar el diseño de los motores de búsqueda [1], entre los que se puede citar a los modelos clásicos como el modelo booleano, el modelo vectorial y el modelo probabilístico, y hasta llegar a uno de los más recientes y exitosos, el modelo de rankeo por popularidad (conocido como PageRank) que se utiliza en el motor Google [2].

La mayor parte de los modelos clásicos se basan en medir la similitud de dos documentos y luego la relevancia de un documento frente a una consulta, usando aproximaciones vectoriales, estadísticas y/o probabilísticas, pero sin considerar necesariamente la similitud semántica entre los contenidos de los documentos. Es decir, se aplican diversas técnicas algorítmicas para encontrar sinónimos, lematización de palabras (reducción de dos palabras con la misma raíz a una palabra común única) y cálculos de distancia de edición entre palabras (entre otras técnicas) [1] que podrían ayudar a un motor de búsqueda a recuperar documentos similares, pero el análisis del significado o semántica del texto no forma parte de los alcances del modelo.

Alternativamente, se han planteado modelos basados en el análisis semántico [3], e incluso modelos basados en grafos de relaciones semánticas para directamente plantear el diseño de motores de búsqueda indexando los documentos como partes de un gran grafo semántico [4]. El análisis semántico pretende considerar el significado del texto contenido en los documentos y eso posibilitaría que los motores de búsqueda sean capaces de obtener resultados más precisos, esto es, que sean capaces de recuperar documentos más relevantes con respecto a una consulta que lo que se obtendría utilizando otros modelos (aunque posiblemente al costo de una merma en la velocidad en la respuesta) [4]. El problema de la incorporación de técnicas de medición de similitud semántica sigue abierto en el contexto de la recuperación de información. Típicamente, una consulta se realiza en base a palabras clave que luego son chequeadas en un índice, siguiendo elementos de algún modelo vectorial, probabilístico o de popularidad, pero las relaciones de significado entre una consulta y un documento (relaciones semánticas) siguen siendo difíciles de captar y modelar. Esto es un problema porque puede afectar a la precisión de los resultados: una búsqueda que no contempla alguna forma de medir relevancia semántica produce como resultado conjuntos de documentos (normalmente muy grandes) con documentos que de alguna forma estadística se relacionan con la consulta (y entre ellos), pero posiblemente sin capturar otros documentos que no contengan las mismas palabras pero toquen los mismos temas.

Sea cual sea el modelo matemático empleado, en términos generales el proceso inicia con una consulta o requerimiento del usuario, el motor explora la base documental para extraer los documentos que mejor responden a la consulta, y se presenta al usuario el conjunto de documentos recuperados, pero ordenados en función de su relevancia. En tal sentido, es importante destacar que es el usuario quien determina y selecciona los documentos útiles a partir de aquellos sugeridos por el motor, descartando los demás. Así, la decisión final del usuario suele basarse en una exploración lineal de los primeros documentos de la lista sugerida por el motor, sin mayores herramientas de apoyo que el propio orden de presentación y la visualización por parte del motor de algún pequeño fragmento de texto o snippet (extraído del documento) que contiene las palabras de la consulta [5]. Dado este contexto, el usuario explora o analiza los documentos recuperados y selecciona alguno de ellos pero probablemente sin ir más allá de la primera página de resultados [6].

Lo anterior sugiere que en el proceso final de decisión entre los documentos obtenidos por un motor se podrían plantear mecanismos de apoyo que ayuden al usuario a hacer una selección más certera con más información. Algunos sistemas del mundo del Big Data (tales como Qlik Sense y Tableau) permiten manejar grandes volúmenes de información de distintas fuentes simplificando la interpretación del subconjunto en el cual se enfoque un usuario, presentándolo en forma de tablas, gráficos estadísticos, grafos, y modelos visuales diversos. Otros sistemas (como Gephi) directamente toman los documentos de la base documental y los presentan visualmente como nodos de un grafo en el cual los arcos representan algún tipo de relación de contenidos entre dos documentos, y a partir de ese grafo se pueden extraer subconjuntos de documentos con algún tipo de relación de proximidad.

El problema del diseño de la interfaz visual para incorporar elementos que faciliten el manejo del conjunto de documentos recuperados, sigue abierto. Se busca que el proceso de selección por parte del usuario final sea más intuitivo, con apoyo de elementos de resalte visual de relaciones, capacidad de manejar en forma visual grupos de documentos similares o la posibilidad de destacar una o más propiedades de un documento con sólo seleccionarlo. La mayor parte de los motores de búsqueda se basan en interfaces de usuario poco interactivas, de forma que la carga de la selección final de los documentos recae en la decisión personal del usuario. Pero la falta de elementos visuales que destaque la relevancia de un documento frente a otros y/o las relaciones entre distintos documentos, hacen que el proceso de selección tienda a ser secuencial, chequeando uno por uno los documentos recuperados y en el orden en que fueron devueltos. Esto es un problema desde el punto de vista del tiempo insumido en ese proceso, y por ende en los costos. Y en esa dirección, la propuesta que aquí se realiza es diseñar y desarrollar una herramienta

de medición de similitud documental, contemplando el análisis semántico y permitiendo la visualización de su esquema de relaciones, para facilitarle al usuario final la selección desde una base documental de carácter científico.

## Hipótesis y Objetivos

Considerando lo expuesto en la sección anterior, se pueden plantear las siguientes preguntas de investigación:

- ¿En qué forma podrían aplicarse técnicas de procesamiento de lenguaje natural en el planteo de modelos matemáticos de recuperación de información, que lleven al diseño de motores de búsqueda más eficientes en la medición de la relevancia de un documento frente a una consulta?
- ¿Cuáles son las variantes que pueden plantearse en el diseño de la estructura de un motor de búsqueda, de forma que se combinen técnicas clásicas existentes, con técnicas de análisis semántico, y se incorporen además ideas de otros campos (como el de la búsqueda en espacios métricos)?
- ¿En qué forma podría diseñarse la interfaz visual general de un motor de búsqueda, de forma que se resalten a primera vista las relaciones semánticas entre los documentos recuperados, y se pueda gestionar el acceso a esos documentos (o a sus propiedades) en forma simple e intuitiva?

En este contexto, la hipótesis de trabajo es:

- i. Si un motor de búsqueda aplicado en una base documental científica en idioma inglés digitalizada se plantea en base al análisis de relaciones semánticas entre esos documentos,
- ii. y por otra parte se diseñan herramientas de manipulación y visualización que permitan tomar los documentos recuperados por el motor y presentarlos en la interfaz de usuario de forma de resaltar en forma gráfica las relaciones entre los documentos sugeridos,

entonces el trabajo del usuario que formule una consulta, en cuanto a la selección final de los documentos más relevantes para esa consulta, podría realizarse en forma más rápida, precisa y confiable frente al mismo tipo de consulta realizada con motores de búsqueda y herramientas de apoyo tradicionales.

Finalmente, se plantean a continuación los objetivos del trabajo:

**Objetivo general:** El objetivo general del presente trabajo es el abordaje de una estrategia basada en la estructura semántica de las relaciones entre documentos en inglés científicos digitalizados con un formato dado respecto a sus contenidos, para mejorar la precisión y profundidad de la búsqueda en relación a los requerimientos del usuario, facilitando la presentación, manipulación y selección de documentos en la interfaz visual de usuario.

### Objetivos específicos:

1. Proponer modelos escalables de medición de similitud y detección de relaciones semánticas entre documentos en el contexto citado, con el objetivo de lograr una nueva perspectiva sobre las técnicas de rankeo y medición de distancias, en busca de mejoras de eficiencia y de presentación final de esos documentos.
2. Diseñar modelos escalables de presentación visual de representaciones abstractas de documentos y de las relaciones semánticas entre ellos, para así dar fundamento al núcleo algorítmico de un sistema gráfico de presentación de relaciones.
3. Diseñar y desarrollar la o las herramientas que integren los modelos de similitud y detección de relaciones semánticas junto con su presentación visual, a los efectos de interactuar con el usuario final y facilitar la selección de material relevante.

## Metodología

El plan de trabajo supone una primera etapa de investigación general acerca del estado del arte en el campo de la recuperación de información, abarcando el estudio de modelos clásicos y una inmersión en propuestas más recientes.

Luego corresponde una exploración acerca de técnicas (clásicas y recientes) para comparación de similitud entre documentos y eventual medición de distancia y relevancia. Independientemente de la intención de producir y proponer nuevas técnicas, existen numerosos avances en este sentido que pueden adaptarse a los requerimientos de este trabajo.

Adicionalmente, al planteo de esas nuevas propuestas se le incorporará el diseño, desarrollo y prueba de las herramientas propuestas para facilitar la visualización de relaciones, lo que posiblemente insumirá gran parte del tiempo previsto en el plan.

Las distintas etapas previstas en el plan de trabajo son las siguientes:

- Realización de cursos de posgrado.
- Revisión de bibliografía asociada
- Análisis de modelos para recuperación de información (RI).
- Análisis de algoritmos de similitud.
- Diseño de nuevas propuestas
- Análisis de resultados.
- Publicación en congresos.
- Diseño y documentación del prototipo.
- Desarrollo e implementación del prototipo.
- Escritura de la Tesis Doctoral.

## Resultados

Como resultado de la investigación y el trabajo a realizar, se espera diseñar e implementar un motor de búsqueda funcional, basado en algoritmos de medición de similitud documental y las técnicas de soporte de información que sean necesarias para la inclusión de esos algoritmos, incluyendo además una interfaz visual que facilite el trabajo de selección final de los documentos recuperados.

Se pretende a partir de esto, lograr mejoras de rendimiento en diversos aspectos referidos a la eficiencia del motor de búsqueda (frente al rendimiento esperado de otros motores existentes). Los elementos en los que podría lograrse un mejor rendimiento son:

- a.) La posible mejora en el tiempo de ejecución y consumo de memoria (interna y externa) a partir del diseño de técnicas de soporte de información que incluyan combinaciones de técnicas ya conocidas y/o variantes específicamente propuestas.
- b.) La posible mejora en la calidad de respuesta del motor (o sea, un posible aumento en la precisión de los resultados que obtenga en cuanto a que los documentos que se recuperen para una consulta dada, sean efectivamente los más útiles), a partir de incorporar algoritmos de medición de similitud documental basados en procesamiento de lenguaje natural combinados con técnicas estadísticas típicas, de forma que el diseño del motor de búsqueda aproveche las ventajas de ambas fuentes.
- c.) La posible mejora en cuanto a la usabilidad (y con ello, en la eficiencia de uso por parte del usuario final) del motor a partir del diseño de la interfaz de usuario incorporando elementos visuales para facilitar la gestión de los documentos recuperados y la selección de los más relevantes, tomando aportes e ideas de herramientas de software ya existentes en el campo de la minería de datos o de la gestión de grandes datos (*Clic Cense, Tablea, Gephi*), pero para ser adaptadas y aplicadas en el contexto de un motor de búsqueda.

## Referencias

- [1] G. Navarro, "Spaces, trees, and colors: The algorithmic landscape of document retrieval on sequences," ACM Comput. Surv., vol. 46, no. 4, Apr. 2014.
- [2] V. Frittelli and M. J. Diván, "Clasificación de Modelos para Recuperación de Información," in 6to. Congreso Nacional de Ingeniería Informática / Sistemas de Información (CoNaIISI 2018), 2018.
- [3] D. Bollegala, Y. Matsuo, and M. Ishizuka, "A web search engine-based approach to measure semantic similarity between words," IEEE Trans. Knowl. Data Eng., vol. 23, no. 7, pp. 977–990, Jul. 2011.
- [4] S. V. Figueroa and V. N. Lozano, "Organización de documentos mediante grafos de relaciones semánticas," Intel. Artif., vol. 19, no. 57, pp. 1–21, 2016.
- [5] M. Sahami and T. D. Heilman, "A web-based kernel function for measuring the similarity of short text snippets," in Proceedings of the 15th International Conference on World Wide Web, 2006, pp. 377–386.
- [6] R. Baeza-Yates and B. Ribeiro-Neto, "Modern information retrieval: the concepts and technology behind search," Choice Rev. Online, vol. 48, no. 12, pp. 48-6950-48-6950, 2011.

# Clasificación automática de la calidad vocal

## Automatic vocal quality classification

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

**Mario Alejandro García**

Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba

mgarcia@frc.utn.edu.ar

Director/es:

**Eduardo A. Destéfanis**

### Resumen

Se presenta un enfoque para la construcción de un clasificador extremo-a-extremo de la calidad vocal en escala GRBAS basado en redes neuronales profundas. En base a este enfoque se muestran tres redes neuronales. Las redes presentadas calculan la transformada de Fourier de término reducido (STFT), el cepstrum y shimmer de una señal de audio. Las redes neuronales que calculan la STFT y shimmer se logran entrenar correctamente, mientras que la que calcula el cepstrum no. Para este último caso, se plantea una solución alternativa al cepstrum, la *autocovariance*, que sí se puede entrenar. Se concluye que las redes neuronales desarrolladas son compatibles con el enfoque planteado porque permiten que el gradiente del error se propague hacia atrás, condición necesaria para entrenar el modelo completo.

Palabras claves: Aprendizaje Profundo, Redes Neuronales Artificiales, Calidad ocal

### Abstract

In order to classify the vocal quality on GRBAS scale, an approach of end-to-end neural network design is presented. Based on this approach, three neural networks are shown. These neural networks calculate the short-term Fourier transform (STFT), cepstrum and shimmer of an audio signal. The training of the networks that calculate STFT and shimmer was successful. The network that calculates the cepstrum could not be trained, but an alternative model that calculates the autocovariance could. It is concluded that the developed neural networks are compatible with the proposed approach. This is because they allow the error gradient backpropagation, a necessary condition for training the complete model.

Keywords: Deep Learning, Artificial Neural Network, Vocal Quality

### Introducción

En este documento se presenta el estado del plan de tesis “Valoración de la calidad vocal a través de *deep scattering spectrum* y aprendizaje automático”. El objetivo principal del plan de tesis es la clasificación automática de la calidad vocal según la escala GRBAS.

La escala GRBAS es un método de valoración audio-perceptual de la voz. Consiste en la valoración de la fuente glótica a través de 5 parámetros que forman el acrónimo GRBAS, G (*grade* o grado general de disfonía), R (*roughness* o rugosidad), B (*breathiness* o soplosidad), A (*astheny* o astenia) y S (*strain* o tensión). Se valora a través de 4 grados, de 0 a 3, donde el 0 es ausencia de disfonía y el 3 indica disfonía severa. La escala fue mundialmente adoptada y validada en numerosos países. Actualmente se utiliza en la investigación y de manera rutinaria en los consultorios de los profesionales que hacen clínica vocal. Sirve como método simple y al alcance de la mano para valorar la evolución pre-post tratamiento. La debilidad de este método reside en la subjetividad de la valoración de la voz y en la necesidad de que sea realizada por oyentes experimentados en la escucha y la dissociación de los parámetros [1, 2].

Para la valoración automática de la calidad vocal, al igual que en cualquier tarea de aprendizaje automático, se debe diseñar un modelo de clasificación que consta de dos etapas principales, extracción de características y clasificación.

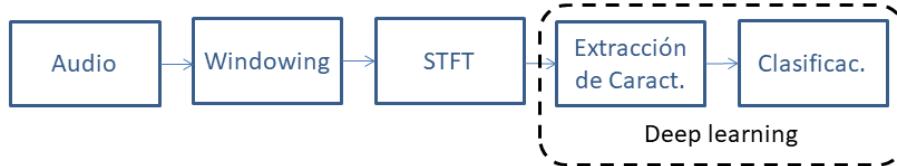
En el caso particular del audio, es habitual que la extracción de características se realice sobre una representación espectral, no sobre el audio original (*raw audio*). Las representaciones espectrales más comunes son el espectrograma, el cepstrum, los coeficientes cepstrales de las frecuencias de Mel (MFCC) y los resultados de transformadas *wavelet*. Originalmente, en el plan de tesis se eligió la representación *deep scattering spectrum* (DSS) [3], basada en transformadas *wavelet*. Si bien esta técnica es ventajosa para cierto tipo de clasificación de audio, como el reconocimiento del habla [4], no es la ideal para la valoración de la calidad vocal porque las características que se deben extraer en cada caso son distintas. Mientras que para el reconocimiento del habla es necesario encontrar patrones invariantes al ruido, los cambios de intensidad y los cambios en la frecuencia fundamental de la voz, estos tres factores son fundamentales para el análisis de la calidad. Tal como se verá más adelante, las representaciones espectrales utilizadas en este trabajo son variaciones del espectrograma y del cepstrum.

## Materiales y métodos

El estado del arte en técnicas de reconocimiento de patrones sobre imágenes y audio es el aprendizaje profundo (AP) o *deep learning*. Se decidió utilizar este tipo de redes neuronales en la ejecución del plan de tesis.

En los proyectos de AP es habitual reutilizar redes neuronales diseñadas y entrenadas para resolver un problema particular y adaptarlas a un problema similar. En el caso de la clasificación de audio, la mayor parte del esfuerzo de los investigadores se ha enfocado en el reconocimiento del habla (entender qué se dice). No hay existen modelos neuronales profundos de clasificación de la calidad vocal, por lo tanto durante la ejecución de este plan, se diseña desde cero una red neuronal profunda para la clasificación de la calidad de la voz.

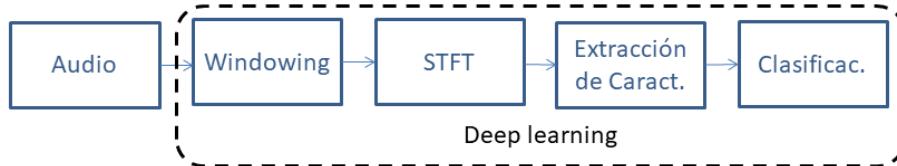
**Enfoque de diseño de la red neuronal.** En un modelo de AP las etapas de extracción de características y clasificación están integradas en una misma red neuronal. En la Figura 1 se muestra un esquema general de clasificación de audio con AP, donde la entrada de la red neuronal es una representación espectral del audio, en este caso un espectrograma calculado con la transformada de Fourier de término reducido (STFT por su sigla en inglés) sobre el audio multiplicado previamente por una ventana (*windowing*).



**Figura 1.** Esquema general de un modelo de aprendizaje automático para clasificación de audio con el espectrograma del audio como entrada.

En el contexto de este proyecto, se busca que la parte de la red que realiza la extracción de características transmita a las capas posteriores información relativa a ciertas medicas acústicas que se saben relacionadas con la calidad vocal, como shimmer, jitter y *harmonics-to-noise ratio* (HNR) [5-7].

Una propuesta novedosa de este trabajo es la integración de las etapas de cálculo de la representación espectral dentro de la red neuronal. En la Figura 2 se muestra el esquema de este enfoque.



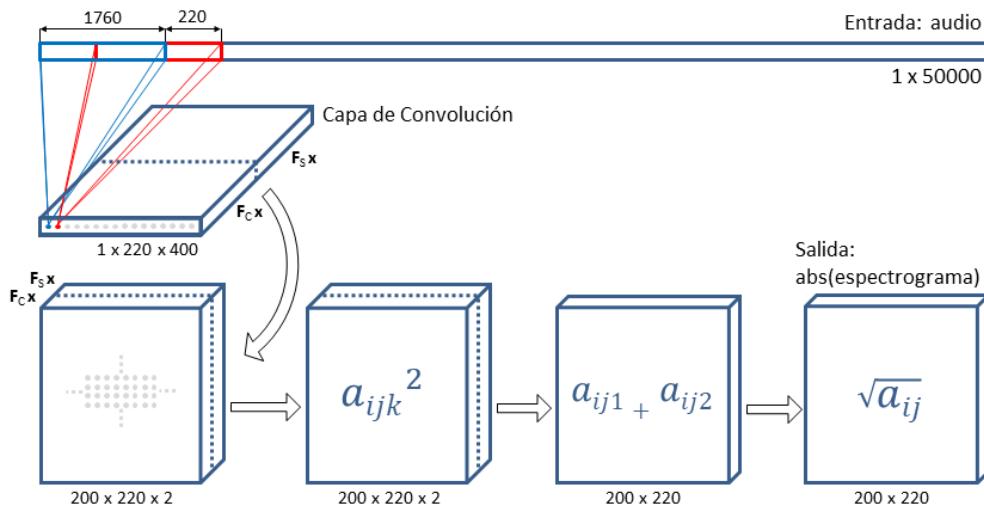
**Figura 2.** Esquema del modelo de aprendizaje automático propuesto, donde las etapas de cálculo de la representación espectral del audio son parte de la red neuronal.

Con la integración propuesta se espera obtener parámetros óptimos (forma de la ventana y coeficientes de la STFT) para el problema particular que se desea resolver, disminuyendo el error total de clasificación. Este enfoque se podría aplicar en cualquier tarea de clasificación de audio. El resultado es un clasificador extremo a extremo (*end-to-end*), que recibe el audio original y devuelve la categoría a la que pertenece.

Existe un factor crítico para que la integración de estas etapas sea exitosa, el gradiente del error se debe propagar correctamente hacia atrás. La profundidad de la red y las funciones que se utilizan en los cálculos internos afectan la calidad de la información que reciben las primeras capas durante el entrenamiento. Uno de los objetivos principales en esta fase del proyecto es determinar si la información del error se propaga con la calidad suficiente en las etapas de extracción de características y representación espectral.

**Implementación.** Durante la ejecución del proyecto se ha logrado realizar hasta el momento, con redes neuronales, el cálculo de la STFT y el cepstrum sobre audios reales y el cálculo de shimmer sobre el espectrograma para audios sintetizados. En todos los casos la implementación se llevó a cabo en Python, con la librerías Keras [8] y Theano [9]. El entrenamiento se realizó en una PC con una GPU NVIDIA Titan Xp donada a través del *NVIDIA's GPU Grant Program*. A continuación se explica brevemente la arquitectura de cada una de las redes neuronales desarrolladas.

**Cálculo de STFT con redes neuronales.** La STFT se calcula como la transformada discreta de Fourier (DFT) por tramos de la señal de entrada. La DFT es una transformación lineal y las redes neuronales realizan una transformación lineal antes de la función de activación, por lo tanto, una red neuronal con función de activación lineal puede calcular la DFT. La extensión a STFT se puede realizar de forma natural con una capa de convolución. En la Figura 3 se muestra un esquema de la red neuronal que calcula el módulo de la STFT. Publicado en [10].



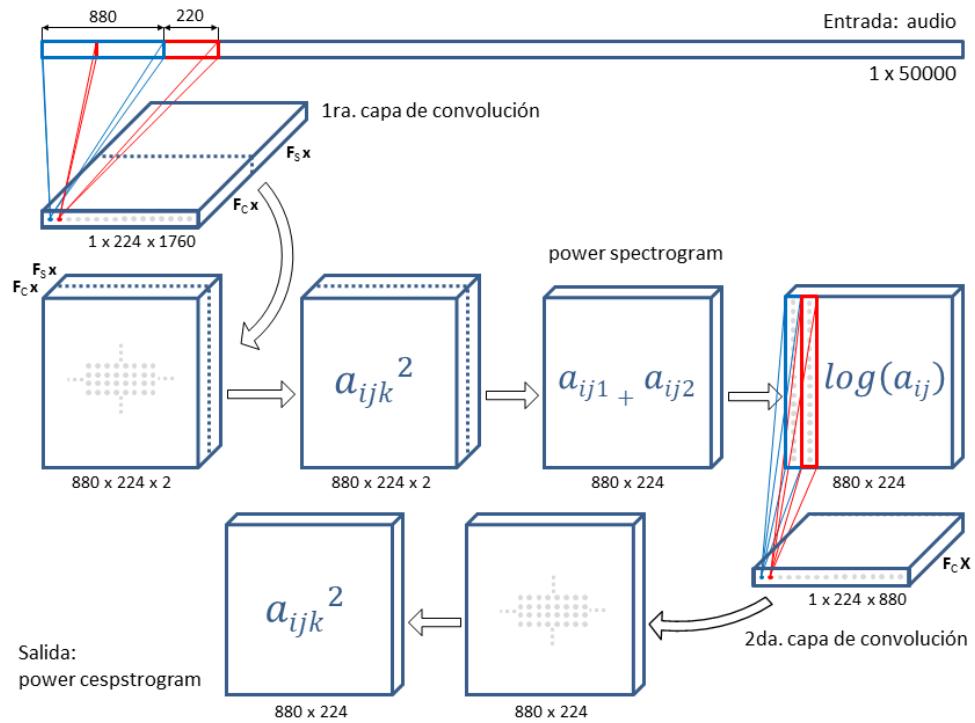
**Figura 3.** Red neuronal artificial para el cálculo del valor absoluto del espectrograma. La entrada es una secuencia de longitud = 50000. La ventana tiene un ancho de 1760 y una superposición de 220 elementos. Los pesos de la red,  $F_c$  y  $F_s$ , son (inicialmente) los coeficientes de la DFT para coseno y seno respectivamente.

**Cálculo del cepstrum con redes neuronales.** El cepstrum es cuadrado de la DFT del logaritmo del cuadrado del espectro. Su uso en reconocimiento de patrones en audio es muy común. Se utiliza, entre otras cosas, para calcular la frecuencia de vibración (F0) de las cuerdas vocales, para determinar la cantidad de ruido y para separar fácilmente el efecto del filtro según el modelo fuente/filtro de producción de la voz. El cálculo del cepstrum con redes neuronales es una extensión del modelo de la Figura 3. La modificación más significativa es una nueva capa de convolución que calcula la transformada coseno. En la Figura 4 se puede ver el esquema de la red neuronal de cálculo del cepstrum. Publicado en [11].

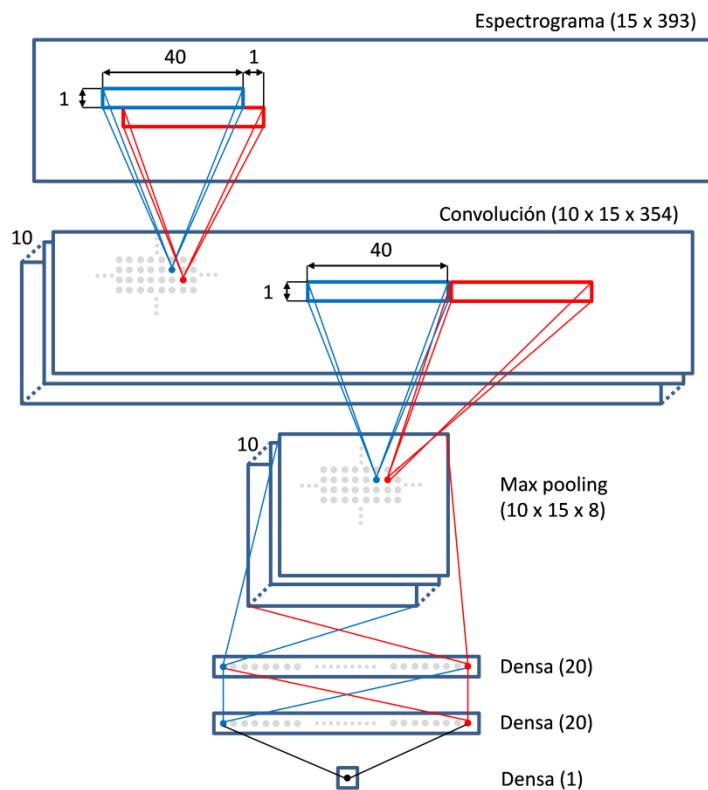
**Cálculo de shimmer con redes neuronales.** Shimmer es una medida acústica de las perturbaciones de amplitud de una señal. Este se calcula acumulando la diferencia de amplitud entre ciclos consecutivos de la frecuencia fundamental. En la Figura 5 se muestra la red neuronal desarrollada para calcular shimmer en una señal sintetizada. Esta red tiene una capa convolucional, una de *max pooling* y tres capas densamente conectadas. La entrada al modelo es un espectrograma y, por lo tanto, esta red puede ser conectada con la red de la Figura 3 para calcular shimmer directamente desde el audio original. Publicado en [12].

**Datos.** Para el entrenamiento y evaluación del modelo de cálculo de shimmer se utilizaron datos sintetizados. El generador de datos crea señales de audio con frecuencia fundamental aleatoria, añade estructura de armónicos, ruido y modela la señal en amplitud con otra señal generada aleatoriamente.

En el caso de los otros dos modelos, se utilizaron datos reales de tres bases de datos de voces:



**Figura 4.** Red neuronal artificial para el cálculo del cepstrum. La entrada es una secuencia de longitud = 50000. La ventana tiene un ancho de 880 y una superposición de 220 elementos. Los pesos de la red,  $\mathbf{F}_c$  y  $\mathbf{F}_s$ , son (initialmente) los coeficientes de la DFT para coseno y seno respectivamente.



**Figura 5.** Red neuronal para el cálculo de shimmer de una señal sintetizada.

- Base de datos UTN-UNC. Los audios fueron grabados en colaboración con profesionales de Ciencias Médicas de la Universidad Nacional de Córdoba. Contiene vocales /a/ sostenidas de personas sanas y con patologías vocales.
- *Voice Disorders Database*. Voces grabadas en el Hospital Universitario Príncipe de Asturias (España). Los datos fueron compartidos por la Universidad Politécnica de Madrid. Esta base de datos contiene grabaciones de vocales /a/ sostenidas de personas sanas y con patologías vocales. Además contiene una clasificación en

escala GRBAS de la calidad vocal y otros atributos de interés, como edad, sexo, patología y estimación de F0 [13].

- *Saarbruecken Voice Database.* Audios grabados y compartidos por la *Universität des Saarlandes*. Contiene grabaciones de vocales sostenidas /a/, /i/ y /u/, en tono normal, alto y bajo, sexo, edad y registro de electroglotógrafo [14].

Los audios y datos de las tres bases de datos se integraron en una nueva base de datos. Los archivos de audio se transformaron para unificar las duraciones y se calcularon los espectrogramas, cepstrogramas y algunas variantes de estos últimos para entrenar y evaluar las redes neuronales.

## Resultados

**Cálculo de STFT con redes neuronales.** Si la red neuronal presentada se inicializa con los coeficientes de la DFT, el cálculo es perfecto, ya que los modelos son equivalentes. Para este caso, el error cuadrático medio (MSE) es menor a  $10^{-9}$ .

Incializando los pesos con valores aleatorios y entrenando la red con backpropagation, se obtuvo un MSE de test =  $1.41 \times 10^{-6}$  ( $9.79 \times 10^{-6}\%$  de la salida esperada media). Los pesos obtenidos durante el entrenamiento forman una base ortogonal, al igual que los coeficientes de la DFT, pero no tienden a los mismos valores. En la Figura 6 se muestra una comparación entre los pesos  $F_c$  y  $F_s$  de un kernel de convolución obtenidos por entrenamiento y los coeficientes de la DFT (pesos teóricos). Se puede observar que los pesos entrenados (líneas finas) se encuentran desfasados con respecto a los teóricos por una cantidad aleatoria, pero mantienen un desfasaje de  $90^\circ$  entre ellos mismos ( $F_c$  y  $F_s$  entrenados).

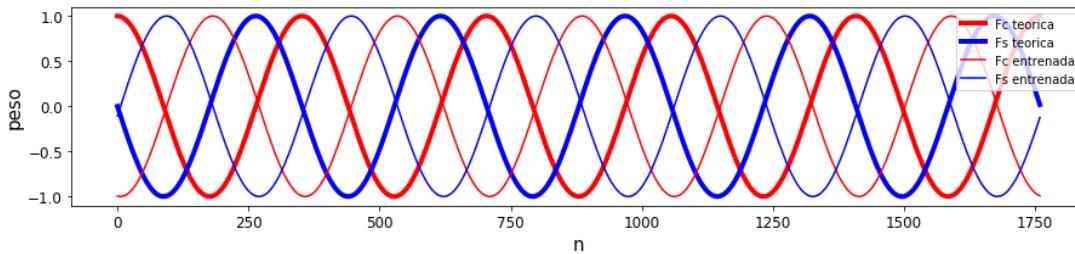


Figura 6. Pesos entrenados vs teóricos del modelo neuronal de cálculo de la STFT.

**Cálculo del cepstrum con redes neuronales.** Al igual que el modelo anterior, si los pesos son inicializados con los coeficientes de la DFT el resultado es perfecto, pero lo que interesa es la capacidad de entrenamiento/adaptación del modelo. El modelo de la Figura 4 no pudo ser entrenado. La primera capa de convolución no se adapta correctamente debido a que la derivada del logaritmo no permite que el gradiente del error se propague correctamente. Una variante del cepstrum, la *autocovariance*, que no calcula el logaritmo sí pudo ser entrenada. El modelo resultante es similar al de la Figura 4, pero sin la capa de cálculo del logaritmo. Para este caso, inicializando los pesos con los valores teóricos y adicionando ruido, el ratio entre el error absoluto medio y el valor esperado medio es  $1.33 \times 10^{-4}$ . Se eligió este ratio para comparar los resultados porque las salidas del cepstrum y la *autocovariance* no están estandarizadas y no son comparables de forma directa. Para más detalles ver [11].

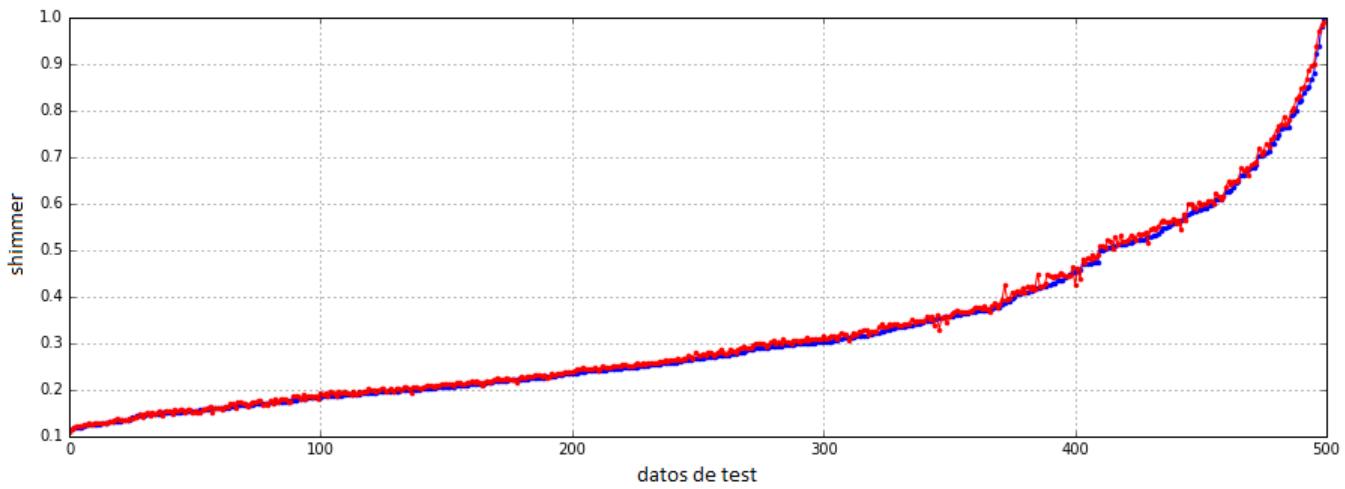
**Cálculo de shimmer con redes neuronales.** Con el modelo de la Figura 5 se logró un  $MSE = 5.8 \times 10^{-5}$  en la predicción de shimmer. En la Figura 7 se pueden ver las predicciones para 500 valores del set datos de test. Los datos fueron ordenados por el valor de shimmer esperado para facilitar la visualización.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos para el cálculo de la STFT y shimmer son altamente satisfactorios. El modelo que calcula el cepstrum no se logró entrenar, pero el modelo que calcula la *autocovariance* sí. Como esta última medida mantiene muchas de las características importantes del cepstrum, se concluye, por un lado, que los modelos desarrollados hasta el momento son capaces de calcular la información necesaria para las etapas correspondientes (representación espectral y extracción de características).

Por otro lado, se concluye que los modelos obtenidos son entrenables, es decir, que el gradiente del error se propaga correctamente a través de las capas permitiendo la optimización de los parámetros.

Finalmente, como los modelos calculan correctamente los valores esperados y propagan el error, son compatibles con el enfoque de diseño planteado.



**Figura 6.** Predicciones de shimmer con la red neuronal propuesta para datos de test. Se muestran los valores esperados de shimmer (azul) ordenados de forma ascendente y las salidas del modelo (rojo) correspondientes.

## Referencias

- [1] Kreiman, J., Gerratt, B. R. (2010). Perceptual assessment of voice quality: past, present, and future. SIG 3 Perspectives on Voice and Voice Disorders, 20(2), 62-67.
- [2] Núñez-Batalla, F., Díaz-Molina, J. P., García-López, I., Moreno-Méndez, A., Costales-Marcos, M., Moreno-Galindo, C., Martínez-Camblor, P. (2012). El espectrograma de banda estrecha como ayuda para el aprendizaje del método GRABS de análisis perceptual de la disfonía. Acta Otorrinolaringológica Española, 63(3), 173-179.
- [3] Andén, J., Mallat, S. (2014). Deep scattering spectrum. Signal Processing, IEEE Transactions on, 62(16), 4114-4128.
- [4] Sainath, T. N., Peddinti, V., Kingsbury, B., Fousek, P., Ramabhadran, B., & Nahamoo, D. (2014). Deep scattering spectra with deep neural networks for LVCSR tasks. In INTERSPEECH (pp. 900-904).
- [5] Nieto, R.G., Marín-Hurtado, J.I., Capacho-Valbuena, L.M., Suarez, A.A., Bolaños, E.A.B. (2014). Pattern recognition of hypernasality in voice of patients with cleft and lip palate. In: 2014 XIX Symposium on Image, Signal Processing and Artificial Vision (STSIVA), pp. 1-5. IEEE.
- [6] Holi, M.S., et al. (2015). A hybrid model for neurological disordered voice classification using time and frequency domain features. Artif. Intell. Res. 5(1), 87.
- [7] Freitas, S.V., Pestana, P.M., Almeida, V., Ferreira, A. (2015) Integrating voice evaluation: correlation between acoustic and audio-perceptual measures. J. Voice 29(3), 390-e1.
- [8] Chollet, F. (2015). Keras . <https://github.com/fchollet/keras>.
- [9] Theano D. Team (2016). Theano: A Python framework for fast computation of mathematical expressions. arXiv preprint arXiv:1605.02688.
- [10] García, M. A., Destéfanis, E. A. (2018). Spectrogram Prediction with Neural Networks. In XXIV Congreso Argentino de Ciencias de la Computación.
- [11] García, M. A., Destéfanis, E. A. (2019). Power Cepstrum Calculation with convolutional Neural Networks. Journal of Computer Science & Technology, vol. 19, no. 2, pp. 132. doi: 10.24215/16666038.19.e13.
- [12] García, M. A., Destéfanis, E. A. (2017). Deep neural networks for shimmer approximation in synthesized audio signal. In Argentine Congress of Computer Science (pp. 3-12). Springer, Cham.
- [13] Arias-Londoño, J. D., Godino-Llorente, J. I., Markaki, M., Stylianou, Y. (2011). On combining information from modulation spectra and mel-frequency cepstral coefficients for automatic detection of pathological voices. Logopedics Phoniatrics Vocology, 36(2), 60-69.
- [14] W. J. Barry and M. Pützer, "Saarbrücken Voice Database", Institute of Phonetics, Univ. of Saarland, <http://www.stimmdatenbank.coli.uni-saarland.de/>.

# Propuesta de Incorporación Temprana de Usabilidad en el Modelado Conceptual de Sistemas

## Proposed Early Incorporation of Usability in the Conceptual Modeling of Systems.

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Juan Carlos Moreno**

Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Sistemas de Información (CIDS)

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba)

Jmoreno33@gmail.com

Director/es:

**Dr. Marcelo Martín Marciszack – Dr. Mario Alberto Groppo**

### Resumen

La industria del software actual le exige a la Ingeniería de Sistemas el desarrollo de métodos para la construcción veloz, correcta y sobre todo de aplicaciones usables para los sistemas de información. En el presente trabajo, se presenta una propuesta metodológica que permite definir y mantener atributos de usabilidad, integrándolos al ciclo de vida de desarrollo del software. En etapas tempranas de desarrollo del software, los atributos de usabilidad son identificados, partiendo del Modelado de Procesos de Negocios. Luego se realiza un conjunto de diferentes transformaciones para integrarlos a una estructura denominada “Requirements Baseline”, que emplea el léxico extendido del lenguaje (LEL) y escenarios, donde se permite definir métricas de evaluación de los atributos y la relación que existe entre los diferentes atributos y subatributos, tomando como fundamento la estructura conceptual propuesta por la norma ISO/IEC 25000 (SQUARE). Los subatributos permitirán definir métricas que se emplean posteriormente para evaluar distintos criterios de usabilidad relacionados con la calidad del producto. Además, permite incorporar nuevas especificaciones de usabilidad y sus correspondientes métricas de evaluación en forma integrada al proceso de desarrollo de software, lo que le otorga cierto grado de trazabilidad a todo el proceso.

Palabras claves: Usabilidad, MDA, Modelado Conceptual, Escenarios, Patrones.

### Abstract

The current software industry requires Systems Engineering to develop methods for rapid, correct construction and, above all, for usable applications for information systems. In this paper, a methodological proposal is presented that allows defining and maintaining usability attributes, integrating them into the software development life cycle. In the early stages of software development, usability attributes are identified, based on Business Process Modeling. Then a set of different transformations is carried out to integrate them into a structure called “Requirements Baseline”, which uses the extended language lexicon (LEL) and scenarios, where it is possible to define metrics for evaluating the attributes and the relationship that exists between the different attributes and sub-attributes, based on the conceptual structure proposed by ISO / IEC 25000 (SQUARE). Sub-attributes will allow metrics to be defined that are subsequently used to evaluate different usability criteria related to product quality. In addition, it allows incorporating new usability specifications and their corresponding evaluation metrics in an integrated way to the software development process, which gives a certain degree of traceability to the entire process.

Keywords: Usability, MDA, Conceptual Modeling, Scenarios, Patterns.

# 1. Introducción

La norma ISO/IEC 9126-1 (2001), define a la usabilidad como “la capacidad en que un producto de software puede ser entendido, aprendido y usado por determinados usuarios bajo ciertas condiciones en un contexto de uso específico”. Para estudiar la usabilidad, los criterios abstractos que la definen se descomponen en subatributos medibles (Piattini et al., 2007). La Ingeniería de Sistemas debe construir software de calidad cuyos resultados deben ser útiles a sus usuarios. El problema se suscita porque la calidad de las aplicaciones se mide generalmente basándose en el sentido común del desarrollador (Abrahao et al., 2004), quien hace énfasis en aspectos de arquitectura, funcionalidad y persistencia de cada proceso, y no trata adecuadamente la facilidad de uso.

## 1.1 Hipótesis

Partiendo del contexto analizado, se puede establecer qué: “la construcción de un nuevo marco metodológico conceptual, que incorpore criterios de usabilidad en etapas tempranas del ciclo de vida del software, permite desarrollar software de calidad y optimizar los procesos”.

## 1.2 Objetivo general

Proponer un marco metodológico para la construcción de modelos conceptuales, que permitan incorporar y evaluar la usabilidad en forma temprana a través de procesos estandarizados, empleando patrones para incorporar la usabilidad, y modelos abstractos para verificar la presencia de la misma.

# 2. Metodología y Herramientas

Generalmente, la usabilidad es considerada en etapas finales de la construcción del software, donde una modificación afecta la arquitectura y su costo es alto (Bass et al., 2003), (Folmer et al., 2004). Una solución posible sería incluir el análisis de la usabilidad en etapas tempranas de construcción del modelo conceptual, empleando el paradigma de Desarrollo de Software Dirigido por Modelos (MDA) (Mellor et al., 2002), (Miller et al., 2003), y posteriormente modelos abstractos para su verificación. Ver Figura 1.

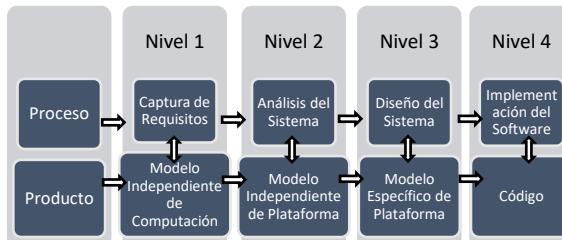


Figura 1. Esquema de Proceso de Model-Driven Architecture (MDA)

Para poder aplicar el esquema conceptual propuesto, planteado como una estrategia en etapas, es necesario tener conocimiento sobre conceptos relacionados con: Modelado de Procesos de Negocios (BPM), Desarrollo de Software Dirigido por Modelos, Escenarios, Patrones y Modelos Abstractos. Esto le permitirá al lector comprender mejor como se diseña y especifica cada etapa, los elementos y artefactos construidos relacionados al modelo conceptual del sistema y como incorporar criterios de calidad (Usabilidad) al modelo.

## 2.1 Estrategia Propuesta

La estrategia propuesta, que aquí se presenta, se conforma de tres etapas con distintas actividades que se llevan a cabo en cada una de las mismas (ver Tabla 1). Posteriormente se desarrollará un ejemplo práctico:

Tabla 1. Especificación de la Propuesta Metodológica

Proceso	Actividades
a) Etapa 1	1) Diseñar el modelo de negocio con “Business Process Model and Notation” (BPMN) o en español “Modelo y Notación de Procesos de Negocio” (OMG). 2) Indicar qué actividades están vinculadas con la gestión de información. Incorporar estereotipos (Reglas de Negocio) a aquellas actividades automatizadas con Requerimientos No Funcionales (R.N.F.) de Usabilidad.
b) Etapa 2	3) Construir los Escenarios a partir de las actividades y el diccionario de datos, empleando Léxico Extendido del Lenguaje.
c) Etapa 3	4) Trasformar los Procesos de Negocios y Escenarios en máquinas abstractas. 5) Verificar la consistencia de los requerimientos y de las definiciones de atributos de Usabilidad a través de Redes de Petri Coloreadas y Autómatas Finitos resultantes del proceso anterior.

- a) La primera etapa comienza con el modelado de negocio en BPMN (OMG), en donde las actividades resultantes serán mapeadas dentro de una estructura denominada Requirements Baseline (do Prado Leite et al, 1997), propuesta por Leite, que permite representar el lenguaje de la aplicación mediante un conjunto de símbolos y su comportamiento, en un momento específico, a través de escenarios.

Para realizar el modelado se deberá cumplir lo siguiente:

- Cada especificación de usabilidad deberá definirse como una actividad con estereotipo “Regla de Negocio”, y asociarse a la actividad del modelo de negocio que deba satisfacer la especificación.
- Las especificaciones deberán definirse en términos de palabras reservadas que ya se encuentren contenidas en el vocabulario del LEL, cada palabra reservada corresponderá a un atributo de usabilidad de bajo nivel que contendrá su definición y métrica asociada.
- Dado el caso que la especificación no se encuentre definida como atributo de bajo nivel dentro del LEL, deberá definirla el especialista como se irá describiendo en la segunda y tercera etapa.
- Todas las actividades serán mapeadas a la Requirements Baseline como escenarios salvo las definidas con el estereotipo “Manual”.
- Las actividades de “Regla de Negocio” asociadas a una actividad con el estereotipo “Manual” no serán mapeadas.

Para el modelado de negocio se utilizará la herramienta Bizagi. El modelo resultante se exportará en formato XPDL para ser utilizada en la siguiente etapa.

- b) En la segunda etapa se utilizará la herramienta Baseline Mentor Workbench (BMW), que contiene todas las funcionalidades necesarias para introducir en la Requirements Baseline las definiciones contenidas en el archivo XPDL obtenido en la etapa anterior. Como se verá más adelante en un ejemplo de aplicación de la metodología, las especificaciones de usabilidad serán agregadas como restricciones en los escenarios y deberán definirse reglas en la herramienta BMW que permitan asociarlas a un atributo en función de si se encuentra definido o no dentro del vocabulario del LEL.

- c) Finalmente, en la tercera etapa del proceso es donde se deben definir dentro del LEL los atributos de usabilidad y las métricas con la que se evaluarán para luego ser utilizados como palabra reservada en el proceso de modelado de la primera etapa. Cada atributo que se defina deberá asociarse a una sub-característica, y ésta a su vez, con una característica de alto nivel, estableciendo relaciones jerárquicas entre sí formando un árbol de requerimientos de calidad. La descomposición de características en sub-características estará precargada en el LEL y se basará en la estructura conceptual propuesta en ISO/IEC 25000 (SQUARE) (2005). También se ofrecerá un conjunto de atributos precargados con métricas definidas, ofreciendo la posibilidad al especialista de modificarlos, o bien, de generar nuevos atributos con sus métricas y asociaciones. Las métricas definidas en los atributos serán utilizadas posteriormente para evaluar la calidad del producto. Las etapas del proceso pueden observarse en la Figura 2.



Figura 2. Etapas del proceso de la metodología.

### 3. Descripción del proceso metodológico con un ejemplo.

#### 3.1 Diseñar el Modelado de Negocios con BPMN.

En BPMN, los Procesos de Negocio se construyen como una secuencia ordenada de actividades y de información que emplea el proceso, para representar cómo una organización realiza sus objetivos centrales del negocio. BPMN es gráficamente más rico, con menos símbolos, fundamentales lo que facilita su comprensión por parte de personas no expertas. A continuación, se plantea un ejemplo de un proceso de producción (ver Figura 3). Teniendo en cuenta las reglas de modelado descriptas para la primera etapa se mapearán todas las actividades exceptuando aquellas que tengan el estereotipo “Manual”.

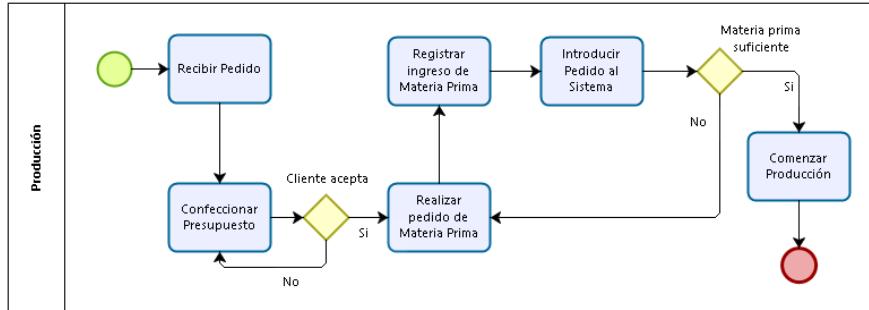


Figura 3. Ejemplo de un Modelo de Proceso de Negocio de Producción modelado en BPMN.

### 3.2 Indicar qué actividades tienen manejo de información.

En la Figura 4, se muestra cómo se procede para seleccionar las actividades de negocio que son automatizadas y formarán parte del Sistema de Información. Las especificaciones de usabilidad deberán agregarse como actividades utilizando el estereotipo “Regla de Negocio” y la descripción a utilizar deberá corresponder a un atributo cargados previamente en el LEL. Para el caso donde la especificación no se encuentre cargada como atributo en el LEL, la descripción de la actividad será utilizada para generar una nueva entrada que posteriormente deberá definirse. Una vez definida estará disponible para ser usada como palabra reservada. Aquí, el analista deberá identificar en los diagramas de procesos aquellas actividades que utilicen / generen información, diferenciándolas de aquellas que son puramente manuales. Las especificaciones de usabilidad deberán agregarse como actividades utilizando el estereotipo “Regla de Negocio”. En la Figura 4, también se muestra un ejemplo de la actividad “Registrar ingreso de materia prima”, a la que se le asociaron los atributos “Completado de las tareas” y “Exactitud de las tareas” correspondientes a la sub-característica “Rendimiento de las tareas del usuario”. El proceso completo puede observarse a continuación.

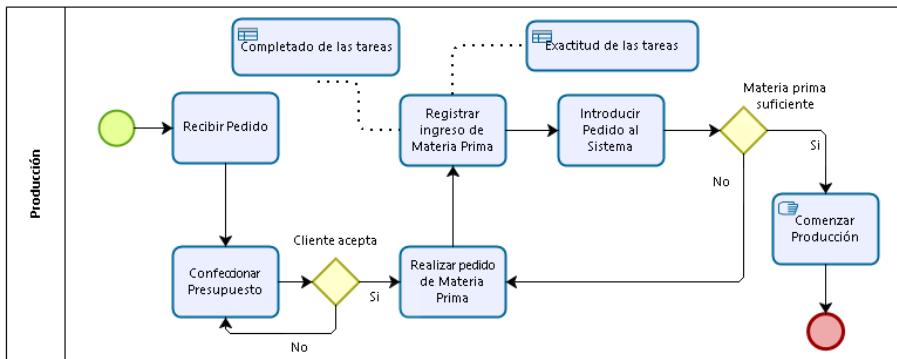


Figura 4. Modelado de atributos de usabilidad en BPMN para actividades de un proceso de producción.

Una vez finalizado el modelado se debe exportar el modelo en formato XPDL, para luego ser importado dentro de la herramienta BMW.

### 3.3 Construir los escenarios a partir de las actividades de negocio.

En este paso, utilizando como guía las actividades marcadas como automatizadas (no manuales) en el punto anterior, es preciso identificar los Casos de Uso del sistema que darían soporte “informático” a las actividades.

Habiendo finalizado el modelado del sistema de negocio y cumplimentado con todos los aspectos a considerar especificados en las dos etapas anteriores, se procede a aplicar transformaciones mediante un proceso automatizado, donde las actividades identificadas como de soporte del sistema de información se convierten en escenarios.

Una vez finalizado el modelado del sistema de negocios se debe exportar el modelo en formato XPDL desde Bizagi para luego ser importado dentro de la herramienta BMW. La herramienta verificará todas las actividades generando un escenario para cada una de ellas exceptuando las del tipo “Manual”. Para las del tipo “Regla de negocio” buscará una asociación dentro del vocabulario de LEL que corresponda a un atributo de usabilidad ya definido, una vez encontrada la asociación se agregarán como restricción al escenario. En caso de no encontrar ninguna asociación con atributos contenidos en del LEL se creará automáticamente una entrada que deberá definir el diseñador del sistema. Las entradas de LEL son denominadas símbolos y se definen por medio de nociones e impactos que indican la repercusión que tendrá el símbolo en el sistema.

En la Figura 5 puede observarse el escenario creado para la actividad “Registrar ingreso de materia prima”, y las asociaciones de los atributos de usabilidad “Completado de las tareas” y “Exactitud de las tareas” agregadas como restricciones. Las descripciones restantes de los escenarios deberán ser completadas en forma manual por el analista.

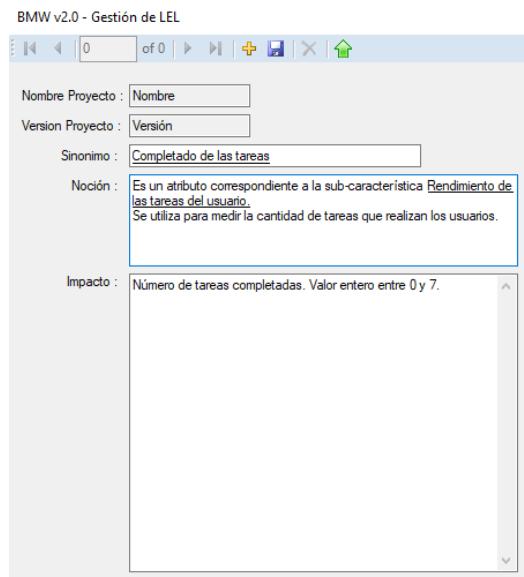


Figura 5. Plantilla de LEL para la definición de escenarios.

### 3.4 Trasformar los Procesos de Negocios y Escenarios en Autómata Finito.

Las máquinas abstractas se emplean en el modelado de sistemas en diversas áreas. En este caso, se emplea un tipo máquina abstracta que son los Autómatas Finitos. Una vez que se cuenta con una especificación detallada de los Procesos de Negocios y los escenarios que satisfacen las necesidades del negocio, se realiza nuevamente una trasformación de los mismos a máquinas abstractas. Cada una de las actividades de Negocio identificadas tendrá un mapeo directo con cada estado identificado del Autómata finito. Lo mismo ocurrirá con los estados de Inicio y de finalización, ya sea por el éxito del procedimiento o por el fracaso del mismo. Los arcos del autómata finito surgirán a través de los flujos de trabajo que vinculan las Actividades del proceso de Negocio.

#### 3.5.1 Verificar la consistencia de las definiciones a través de los Autómatas Finitos resultantes.

Al disponer de la representación de cada proceso de negocio y de los escenarios, se obtiene un Autómata Finito, a partir de una transformación directa de la representación del modelo que debe ser validado, se verifican los modelos los cuales deberán satisfacer ciertos requisitos y condiciones, que se detallan a continuación: a) *Conjunto Conexo y accesibilidad de estados*: si un estado definido en el AF no es accesible desde el estado inicial, significa que el modelo que está siendo representado por el autómata no está correctamente planteado; b) *Autómata Finito Determinista*: La definición de los modelos de procesos puede resultar en procesos paralelos o simultáneos, se traducen en no determinismo. Se puede convertir el AF No Determinista en uno Determinista equivalente, de manera de brindar al analista la posibilidad de analizar si se reformula el modelo o se mantiene tal como está definido; c) *Minimización del Autómata Finito*: un AF no minimizado puede significar la presencia de estados equivalentes, los cuales mediante los autómatas pueden ser identificados y reemplazados. Esto contribuye a simplificar el Modelo que representa al Proceso de Negocio; d) *Simulación de Ejecución de Autómatas Finitos*: En cada modelo de proceso de Negocio y su representación mediante un Autómata Finito, se pueden simular diversas entradas, verificando si se producen los resultados esperados por el modelo. Todo esto permite determinar si en los modelos hay procesos con actividades que no se realizan o procesos con actividades irrelevantes o innecesarias.

#### 3.5.2 Verificar la consistencia de las definiciones de las interfaces a través de Redes de Petri Coloreadas.

Se realiza una breve descripción del método empleado para modelar interfaces, mediante grafos. Para ello, se emplearán Las redes de Petri, que se las puede definir como un lenguaje gráfico, con un alto nivel de formalidad para la descripción y simulación de procesos. Se emplean generalmente para modelar sistemas distribuidos y concurrentes. Estos modelos son muy empleadas para el análisis de sistemas dinámicos discretos.

El análisis del comportamiento de los estados del grafo, empleando simulación, permite saber si es posible alcanzar una configuración a partir de otra (alcanzar cada estado del grafo), los estados que permiten alcanzar a otros, y si existen estados inaccesibles o inalcanzables dentro de la red diseñada.

Las redes de Petri coloreadas tienen la particularidad que permiten agregar datos estructurados a los tokens, cuyo valor es a lo que se le denomina color. El mismo es importante porque permite que pueda ser seleccionado por los arcos, evaluado en las transiciones, y cambiado por transición a otro estado. Además, brinda la ventaja de poder evaluar subredes, pertenecientes a diseños de redes mayores. Estos modelos de redes serán empleados para validar las interfaces o pantallas de modelos abstractos.

## 4. Resultados

Partiendo del modelado de negocio de un dominio de ejemplo fue posible utilizar el Léxico Extendido del Lenguaje para definir características, subcaracterísticas, y métricas de usabilidad entre distintos modelos, estableciendo relaciones entre los mismos, garantizando cierto grado de trazabilidad. Además, se crea un mecanismo flexible que permita al especialista modificar especificaciones de usabilidad precargadas en el LEL y crear nuevas conforme avanza el ciclo de desarrollo. En función de los resultados obtenidos, se puede crear un procedimiento sistematizado como una metodología, que permita detectar, definir, mantener e incorporar en forma flexible y escalable: características, subcaracterísticas, atributos y métricas de usabilidad asociadas, basados en los estándares vigentes de calidad.

Se continuará trabajando sobre la metodología para incorporar otros estándares de calidad de software disponibles y poder establecer ventajas y desventajas de su aplicación. Si bien todos estos procesos son realizados y verificados por distintas herramientas, se plantea la posibilidad de diseñar un software con los procesos descriptos integrados.

## 5. Conclusiones

La metodología planteada en este trabajo permite al diseñador definir especificaciones de usabilidad en etapas tempranas del desarrollo de software en forma organizada, flexible, escalable y acorde a estándares de calidad vigentes. Esto queda demostrado a través del desarrollo metodológico propuesto como proceso donde se emplean metodologías de Modelado de Negocios y de Escenarios, vinculadas a través del uso de conceptos y prácticas del paradigma del Desarrollo de Software Dirigido por Modelos. A través de esta propuesta metodológica y sus herramientas de soporte, que se sintetizan como un conjunto de transformaciones aplicadas sobre el modelo conceptual primario, es posible generar nuevos modelos que sirvan para representar las máquinas abstractas necesarias para la verificación y validación de los requerimientos funcionales iniciales como así también de sus interfaces, garantizando de esta forma que los modelos reflejen fielmente la realidad, sin ambigüedades, manteniendo la coherencia y asegurando la trazabilidad a lo largo de todo el proceso de gestión de requerimientos.

Estas validaciones y simulaciones a las Máquinas Abstractas generadas a través de un proceso automatizado de transformaciones, ya sean sobre Procesos de Negocios, o Escenarios, nos permiten confirmar las características deseables sobre las especificaciones de los requisitos funcionales del sistema a construir. De este modo, el proceso de verificación y validación propuestos resultan útiles durante la etapa de diseño el modelo conceptual y de sus interfaces, para posteriormente poder construir el sistema de software que será soporte del sistema de información.

## 6. Referencias.

- Abrahão, S., Condori-Fernández, N., Olsina, L., & Pastor, O. (2004, September). Defining and validating metrics for navigational models. In Proceedings. 5th International Workshop on Enterprise Networking and Computing in Healthcare Industry (IEEE Cat. No. 03EX717) (pp. 200-210). IEEE.
- Bass, L., & John, B. E. (2003). Linking usability to software architecture patterns through general scenarios. *Journal of Systems and Software*, 66(3), 187-197.
- do Prado Leite, J. C. S., Rossi, G., Balaguer, F., Maiorana, V., Kaplan, G., Hadad, G., & Oliveros, A. (1997). Enhancing a requirements baseline with scenarios. *Requirements Engineering*, 2(4), 184-198.
- Folmer, E., & Bosch, J. (2004). Architecting for usability: a survey. *Journal of systems and software*, 70(1-2), 61-78.
- ISO/IEC 25000:2005. Software Engineering -- Software product Quality Requirements and Evaluation (SQuaRE) -- Guide to SQuaRE.
- Mellor, S. J., Scott, K., Uhl, A., & Weise, D. (2002, September). Model-driven architecture. In International Conference on Object-Oriented Information Systems (pp. 290-297). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Miller, J., Mukerji, J. "MDA Guide Version 1.0" (2003), [http://www.omg.org/mda/mda\\_files/MDA\\_Guide\\_Version1-0.pdf](http://www.omg.org/mda/mda_files/MDA_Guide_Version1-0.pdf). Consultado en junio de 2019.
- Norma ISO/IEC ISO9126-1, "Software Engineering -Product Quality - Part 1," 2001.
- Object Management Group. Business Process Modeling Notation (BPMN).
- Piattini Velthuis, M. G., Garcia Rubio, F., & Caballero Muñoz-Reja, I. (2007). Calidad de sistemas informáticos (No. 004.05). Alfaomega Ra-Ma.

# Detección automática de similitudes de código fuente utilizando técnicas de aprendizaje automático

## Automatic detection of source code similarities using machine learning techniques

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Marina Elizabeth Cardenas**

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba

Director/es:

**Julio Javier Castillo**

### Resumen

En la presente propuesta de tesis se plantea el desarrollo de un modelo para detección de similitudes de código fuente para poder determinar la existencia de prácticas de reutilización aplicando técnicas vinculadas a la lingüística computacional, tales como minería de datos sobre texto y procesamiento del lenguaje natural. La identificación de similitudes de código puede servir para varios propósitos, entre los que se puede mencionar el estudio de la evolución del código fuente de un proyecto, detección de prácticas de reutilización, extracción de un fragmento de código para “refactorización” del mismo, seguimiento de defectos para su corrección, entre otros.

Palabras claves: código fuente, similitudes, reutilización, aprendizaje automático, texto, análisis.

### Abstract

This thesis proposal proposes the development of a model for detection of source code similarities in order to determine the existence of reuse practices applying techniques related to computational linguistics, such as text data mining and natural language processing. The identification of code similarities have several aims, including the study of the evolution of the source code of a project, detection of reuse practices, extraction of a code fragment for “refactoring” of the project, monitoring of defects for correction, among others.

### Introducción

Actualmente, la reutilización de código fuente es una práctica comúnmente utilizada en el proceso de desarrollo de software que conlleva una serie de inconvenientes que van desde la introducción de errores o defectos en el código fuente, lo que incurre en el incremento de tiempo de desarrollo y costos de mantenimiento (Fowler et al., 1999), hasta problemas éticos y legales por infringir derechos de propiedad intelectual. Baker

(1995) afirma en sus estudios que entre el 20 y 30% del código fuente de grandes sistemas de software corresponde a código fuente “clonado” o reutilizado.

La identificación de similitudes de código puede servir para varios propósitos (Smith y Horwitz, 2009), entre los que se puede mencionar el estudio de la evolución del código fuente de un proyecto, detección de prácticas de plagio, detección de prácticas de reutilización, extracción de un fragmento de código para “refactorización” del mismo y seguimiento de defectos para su corrección.

Si bien la problemática de detección de este tipo de prácticas es bastante compleja, existen diversas técnicas enfocadas a su detección automática, éstas son fuertemente dependientes del material de entrenamiento, del lenguaje de programación, y del tipo de código (algorítmico, definición de interfaces, código de acceso a datos, etc) sobre el cual se apliquen las mismas.

Entre algunas de las principales motivaciones por las cuales se realiza la reutilización se pueden mencionar las siguientes (Rattan et al., 2013):

- Limitaciones en las capacidades técnicas de los programadores.
- Restricciones de tiempo en el desarrollo de software.
- Dificultad en la comprensión de sistemas de gran complejidad.
- Limitaciones en los lenguajes de programación.
- Miedo a la introducción de errores por parte de los programadores por el desarrollo de código fuente nuevo.
- Reestructuración del código fuente con limitaciones de tiempo.
- Utilización de soluciones similares en distintos proyectos de software.
- Utilización de plantillas estructurales y funcionales para dar formato al código fuente (algunos paradigmas de programación recomiendan el uso de estas).

Si bien la reutilización de código fuente puede traer ciertas ventajas con respecto a la rápida adaptación del sistema ante los cambiantes requerimientos de los usuarios, en realidad puede implicar ciertas desventajas que ocasionen efectos negativos en el proceso de desarrollo de software, entre los que se destacan:

- Altos costos de mantenimiento.
- Propagación de errores.
- Impacto negativo en el diseño del sistema ya que fomenta el uso de malas prácticas de diseño.
- Incremento innecesario del tamaño del sistema lo que implica una degradación en la performance del mismo.

Como punto de partida, la hipótesis de trabajo de esta tesis postula que:

Dadas las similitudes entre el lenguaje natural escrito (textos no estructurados) y los lenguajes de programación (textos estructurados), es posible aplicar técnicas de procesamiento de lenguaje natural (específicamente de detección de Implicación Textual) al procesamiento de código fuente para determinar la similitud entre diferentes programas desde el punto de vista léxico, sintáctico y semántico.

Asimismo, la utilización de técnicas de aprendizaje automático posibilitará crear un modelo de detección que permita evaluar la similitud de un archivo fuente contra un conjunto de archivos de código fuente.

Dentro de este contexto, se propone la construcción de un sistema, empleando de técnicas de aprendizaje automático supervisado, tales como Redes Neuronales Artificiales (RNA) y Máquinas de Vectores de Soporte (SVM- Support Vector Machines), comúnmente utilizadas para minería de datos (Jadon, 2016). Dichas técnicas serán realimentadas con métricas de código fuente orientadas al procesamiento de lenguaje natural (Flores Sáez, 2017), con el objetivo de poder determinar un valor indicativo del nivel de similitud de un código fuente con respecto a un corpus, de manera tal de brindarle al usuario una medida cuantitativa que lo ayude en la identificación de fragmentos de reutilización de código.

## Metodología

Desde el punto de vista metodológico, para el desarrollo de la tesis propuesta se pueden observar cinco etapas claramente diferenciadas: Creación del Corpus, Pre-procesamiento, Entrenamiento, Producción, y Prueba.

- Etapa de Creación de Corpus (material de entrenamiento):

Esta etapa consiste en la creación de material de entrenamiento sobre el cual se aplicarán las técnicas de Aprendizaje Automático Supervisado. Las actividades que se realizan como parte de esta etapa son: generación, tabulación, ordenamiento y etiquetado de los pares de entrenamiento.

- Etapa de Pre-procesamiento:

Esta etapa consiste en la aplicación de múltiples técnicas de lingüística computacional tales como detección de términos relevantes, aplicación de lexers, parsers, etc, sobre el corpus de entrada para construir/generar adecuadamente las features necesarias para el entrenamiento.

- Etapa de Entrenamiento:

Esta etapa consiste en partir de la información del Corpus y tomarla como Training Set (conjunto de entrenamiento) para el sistema. Básicamente, el sistema tiene la capacidad de aprender en base a ejemplos. Se construye un modelo en base a los ejemplos de entrenamiento y se buscan relaciones o patrones existentes entre los mismos.

- Etapa de Producción:

Una vez definido el modelo, el mismo podrá tomar como entrada dos documentos y determinar si hay o no similitud entre los mismos.

En la figura 1 se plantea el proceso que utilizará el sistema de detección de similitudes en códigos fuentes expresados en los lenguajes de programación JAVA y Python, en base al corpus elaborado especialmente para el desarrollo del presente trabajo.

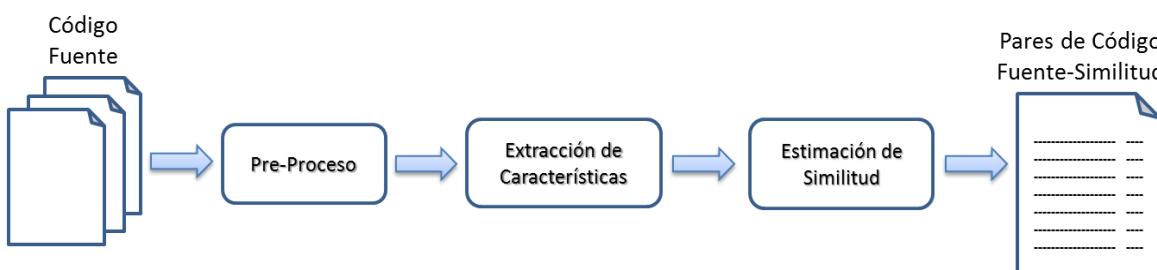


Fig. 1. Proceso de detección de similitudes en códigos fuente.

Se puede observar que, a partir del conjunto de documentos de entrada (archivos de código), se realiza el pre-proceso que consiste en dar formato al documento, su tabulación y eliminación de información redundante y/o superflua. Con el documento pre-procesado se realiza la extracción de las features relevantes, tales como las métricas basadas en técnicas de Reconocimiento de Implicación Textual de lenguaje natural propuestas por Castillo (2015), adaptadas para su utilización con texto estructurado.

Una vez realizada la estimación de similitud, se generará un archivo final con los resultados obtenidos y se los analizará en base a métricas previamente definidas, y a una revisión manual de expertos humanos.

- Etapa de Prueba:

Una manera de probar la efectividad el sistema será en base a la medida de Acc (accuracy) que indica la cantidad de veces que el sistema acierta, en función de la cantidad de veces que el sistema realiza una clasificación. Se analizarán y estudiarán diversas métricas para la evaluación de los resultados propios del área de investigación.

## Resultados

El trabajo de tesis se encuentra en desarrollo dentro del proyecto homologado por la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Tecnológica Nacional, “Modelado para el procesamiento de textos estructurados” con código de identificación UTN4518. Actualmente esta tesis, se encuentra en la etapa de recopilación, tabulación y estudio de la documentación nueva y revisión de la existente en el marco el proyecto de investigación dentro del cual se enmarca. Esta actividad es fundamental para explicar las aportaciones al conocimiento que realiza la tesis al estado del conocimiento actual y como parte de esta actividad también se realiza el estudio y adaptación del sistema de Reconocimiento de Implicación Textual (RTE) Sagan propuesto por Castillo (2015) para la detección de similitudes en código fuente.

Además, se está realizando la recopilación, análisis y tabulación de los datos de entrenamiento del sistema propuesto para poder integrarlos con la arquitectura que define el comportamiento global del sistema.

## Conclusiones

El trabajo realizado hasta el momento se ha centrado en el relevamiento de los datos necesarios para la elaboración del material de entrenamiento del sistema, diseño preliminar de la arquitectura del sistema y estudio del estado del arte de la temática planteada. Se prevee en trabajos futuros, profundizar en el mejoramiento de los datos de entrenamiento y refinamiento de la arquitectura, como así también el desarrollo del sistema de detección de similitudes en código fuente y definición del modelo subyacente, para lo cual se realizarán los cálculos necesarios para determinar las features definidas como datos de entrada para el mismo mediante la aplicación de múltiples técnicas de lingüística computacional tales como detección de términos relevantes, aplicación de lexers, parsers, etc, sobre el corpus con el objetivo de construir/generar adecuadamente las features necesarias para el entrenamiento.

Adicionalmente se estudiarán los diferentes mecanismos y algoritmos de visualización de diferencias en archivos de formato estructurado, y diferentes algoritmos para tratar con grandes volúmenes de información.

## Referencias

- Baker, M. (1995). On Finding Duplication and Near-Duplication in Large Software Systems. In Proceedings of the Second Working Conference on Reverse Engineering (WCRE'95), pp. 86-95, Toronto, Ontario, Canada.
- Castillo, J. (2015). Tesis doctoral: Reconocimiento de Implicación Textual y Aplicaciones. Lugar: FaMAF-UNC, Ciudad: Córdoba, País: Argentina. Idioma: Español. Publicación impresa, biblioteca de FaMAF, UNC.
- Jadon, S. (2016). Code clones detection using machine learning technique: Support vector machine. 2016 International Conference on Computing, Communication and Automation (ICCCA). IEEE. Noida, India.
- Flores Sàez, E. (2017). Detección de reutilización de código fuente monolingüe y translingüe. Procesamiento del Lenguaje Natural. 2017, 58: 163-166.
- Fowler, M., Beck, K., Brant, T., Opdyke, W., y Roberts, D. (1999). Refactoring: Improving the Design of Existing Code, Addison-Wesley Longman.
- Randy Smith and Susan Horwitz. (2009). Detecting and Measuring Similarity in Code Clones. International Workshop on Software Clones (IWSC'09), pp. 28-34.
- Rattan, D., Bhatia, R., Singh, M. (2013). Elsevier. Information and Software Technology 55, pp. 1165–1199.
- Resnik P. (1995). Using information content to evaluate semantic similarity. In Proceedings of the 14th International Joint Conference on Artificial Intelligence, pages 448–453, Montreal.

# Estrategia de Recomendación por Similitud en Repositorios con Grandes Volúmenes de Datos de Medición y Evaluación

## A Recommendation Strategy based on Similarity in Big Measurement Repositories

Presentación: 17/10/2019

Doctorando:

**María Laura Sánchez Reynoso**

Data Science Research Group

Facultad de Ciencias Económicas y Jurídicas

Universidad Nacional de La Pampa

mlsanchezreynoso@eco.unlpam.edu.ar

Director/es:

**Mario José Diván**

Data Science Research Group

Facultad de Ciencias Económicas y Jurídicas

Universidad Nacional de La Pampa

mlsanchezreynoso@eco.unlpam.edu.ar

### Resumen

La Arquitectura de Procesamiento de Flujos de Datos es una estrategia de procesamiento basada en Apache Storm focalizada en proyectos de medición y evaluación. Los proyectos de medición y evaluación son definidos utilizando un marco forma de medición y evaluación que permite establecer previamente la entidad bajo monitoreo junto con sus conceptos asociados. Este acercamiento permite guiar el procesamiento y toma de decisiones basada en datos de múltiples proyectos concurrentes sustentado en la semántica de las etiquetas definidas en el alcance de cada proyecto. La estrategia incorpora un comportamiento activo, lo que implica que ante una situación tipificada es posible proveer recomendaciones y/o instruir cursos de acciones basado en la experiencia previa. Sin embargo, es posible que existan situaciones para las cuales una entidad bajo monitoreo no cuente con experiencia o conocimiento previo (por ejemplo, por que constituye una nueva situación), lo que imposibilitaría brindar sugerencias. Para abordar esta situación, la idea es detectar entidades bajo monitoreo similares estableciendo un puntaje de similitud que permita brindar experiencias y/o recomendaciones por analogía con otra entidad en caso de ausencia de estas en la entidad objeto de análisis. Aquí se presenta un avance parcial de esta línea de investigación. Así, se ha logrado establecer coeficientes de similitud estructurales y comportamentales, analizar el efecto de técnicas de descarte selectivo en el procesamiento de flujos, fomentar la interoperabilidad de proyectos de medición y evaluación y su efecto en la confiabilidad del sistema de medición y evaluación.

Palabras claves: Procesamiento de Datos en Tiempo Real, Mediciones, Entidades, Similitud, Grandes Volúmenes de Datos

Abstract

The data stream processing architecture is an Apache Storm-based processing strategy focused on the Measurement and Evaluation (M&E) projects. Projects are defined using an M&E framework which allows previously establishing the entity under monitoring jointly with their associated concepts. This approach is able to guide the processing and decision making based on data coming from multiple concurrent projects supported by the semantics of each tag defined into each project scope. The strategy incorporates active behaviour, which implies it is possible to provide recommendations or instruct courses of actions given a situation based on previous experiences. However, it is possible there exist situations for which there are no specific knowledge or previous experiences (e.g. in front of new situations), being no possible to provide suggestions. Thus, the idea is to detect entities under monitoring by similarity, establishing a score that allows providing experiences and knowledge by analogy. In this way, when there is no experience available for a given entity, other experiences and knowledge could be retrieved from third entities by analogy, being able to provide approximated suggestions. Here, advances of the research line are introduced in terms of the establishment of structural and behavioural coefficients, the effect of load shedding techniques in the data stream processing, the perspectives of measurement and evaluation projects based in a project-common definition language jointly with its effect on the reliability of the measurement and evaluation system.

Keywords: Real-Time Data Processing, Measurement, Similarity, Big Data.

## 1. Introducción

La Arquitectura de Procesamiento basada en Metadatos de Mediciones (en inglés, Processing Architecture base don Measurement Metadata -PAbMM-) [1] es un motor de procesamiento de flujos de mediciones basada en topologías de Apache Storm<sup>1</sup>. La arquitectura se encuentra especializada en el monitoreo de entidades bajo análisis en proyectos de medición y evaluación.

Los proyectos de medición y evaluación monitoreados en forma automática por PAbMM son definidos en términos del marco C-INCAMI (Context – Information Need, Concept Model, Attribute, Metric and Indicator)[2], [3], siguiendo la estrategia GOCAME (Goal-Oriented Context-Aware Measurement and Evaluation)[4]. Si bien hay diferentes tipos de marcos de medición y evaluación [3, 2], C-INCAMI cuenta con el valor añadido de tener una ontología subyacente, la cual permite definir los términos, conceptos y relaciones entre ellos a los efectos de definir y automatizar un proyecto de medición y evaluación.

Una propuesta de extensión del marco C-INCAMI fue presentada en [5], en donde entre otros aspectos se incorporó la posibilidad de modelar medidas no deterministas, datos complementarios, aspectos de trazabilidad relacionados a las fuentes de datos, restricciones, entre otros aspectos.

C-INCAMI/MIS es un esquema de intercambio de mediciones basado en el marco C-INCAMI, el cual en su segunda versión incorpora las extensiones del marco C-INCAMI [5], permitiendo integrar medidas provenientes desde fuentes de datos heterogéneas, a la vez que mantiene la consistencia y trazabilidad respecto del origen. Dentro del flujo de medidas pueden informarse tanto la medida como sus metadatos descriptivos asociados. Incluso, existe una librería denominada cincamimis [6], que permite generar flujos C-INCAMI/MIS mediante los formatos de datos XML (describir acrónimo) o JSON (describir acrónimo), haciendo empleo de compresión vía GZIP. Más aún, la librería CINCAMI/PD fue liberada en 2018 y permite el intercambio de definiciones de proyectos de M&E bajo formatos XML o JSON.

PAbMM guía su estrategia de procesamiento a partir de los metadatos. Por ejemplo, si un valor está asociado con la métrica del atributo temperatura ambiental, mediante la definición del proyecto se sabe la escala, unidad y valores típicos asociados. De este modo, un valor de 55°C podría implicar a) una fuente de calor cercana - incendio, etc.-, b) un posible error de calibración, o c) un error en el sensor. En todos los casos, PAbMM disparará una alarma al tomador de decisiones para que se informe junto con las recomendaciones del caso de acuerdo con la entidad bajo monitoreo.

---

<sup>1</sup> <https://storm.apache.org>

Ahora bien, en el momento que una o más recomendaciones deben ser adjuntadas a la decisión a la cual eventualmente arribe el tomador de decisiones de PAbMM, se supone que las mismas son pertinentes a la decisión, o al menos, tienen cierto grado de incidencia en la misma. Cuando la entidad bajo monitoreo cuenta en la memoria organizacional con experiencia específica previa y/o conocimiento, la labor se simplifica por cuanto tal experiencia o conocimiento es específica a esa entidad. Ahora bien, cuando tal entidad no tiene experiencia alguna respecto a una situación dada, o bien, no posee el suficiente conocimiento previo, el objetivo es desarrollar una estrategia que recupere las recomendaciones desde entidades que sean similares en término semántico.

No obstante, PAbMM es una topología de Apache Storm por lo que procesa flujos de medidas en tiempo real, mientras que la memoria organizacional es una base de datos columnar, lo que implican modelos de procesamiento de datos totalmente diferentes. Por ello, la estrategia planteada de búsqueda de recomendaciones en entidades similares debe ser factible de implementación en memoria para responder al tomador de decisiones de PAbMM en tiempo real, dado que los tiempos de búsqueda en una base de datos columnar no serían factibles.

Actualmente, PAbMM incorpora una estrategia de recomendación de entidades similares desde el punto de vista estructural y comportamental. El punto de vista estructural pre-calcula la similitud de entidades a partir de los atributos comunes que describen la entidad bajo análisis, lo cual permite arribar a una puntuación estructural. Mientras que el punto de vista comportamental analiza el estado actual y evolución de la serie de datos asociada con cada atributo descriptivo de la entidad, a los efectos de determinar si aun siendo similares estructuralmente, el comportamiento de las medidas para cada atributo es similar o no mediante análisis de correlación. Claro que ambos coeficientes no consideran el abordaje semántico en la definición de los atributos característicos de la entidad y/o su comportamiento, aspecto que pretende ser abordado mediante el presente plan.

De este modo, el objetivo principal del presente trabajo consiste en desarrollar una estrategia de recomendación en memoria, a partir de repositorios de medición y evaluación basados en el marco formal C-INCA MI, a los efectos de localizar entidades bajo monitoreo semánticamente similares, y poder así, reutilizar su conocimiento y experiencia en el proceso de toma de decisiones en tiempo real cuando sea requerido.

El trabajo se organiza en cinco secciones. Sección 2 define el contexto de la investigación junto con las limitaciones definidas sobre el mismo. Sección 3 describe sintéticamente la metodología de trabajo. Sección 4 describe resultados parciales publicados junto con aquellos que han sido aceptados y presentados estando a la fecha en prensa. Sección 5 discute algunas conclusiones y trabajos futuros.

## 2. Contexto y límites

El objetivo y problemática introducida se limita a proyectos de medición y evaluación. Se establece el marco formal de medición y evaluación C-INCA MI para el análisis de similitud en términos de la entidad bajo monitoreo o análisis. Este aspecto no es trivial, dado que el concepto de similitud refiere directamente a la entidad bajo análisis. La estrategia empleada para definir los proyectos de medición y evaluación es GOCAME, la cual establece los pasos necesarios para definir un proyecto. A partir de allí, las entidades bajo análisis se caracterizan mediante atributos, como así también las propiedades del contexto asociado. Tales atributos y propiedades de contexto son descritos en forma narrativa en español.

## 3. Metodología

A partir de la estrategia de similitud que se defina en términos del marco de medición y evaluación en consonancia con GOCAME, se trabajará en forma iterativa con un ciclo de vida en espiral para construir diferentes componentes adicionales a PAbMM.

El esquema en espiral permitirá efectuar el esquema de pruebas en forma unitaria y de integración, a la vez que permite ciclos cortos con productos compatibles con la metodología Scrum. Las iteraciones del ciclo

contrastarán los productos respecto a lo esperado en términos del proceso y su lógica, contrastando su funcionamiento.

Al finalizar el ciclo de desarrollo en espiral, una librería Java implementando la lógica de los procesos de puntuación semántica/comportamental/estructural, extensiones y/o diferentes artefactos serán plausibles de generación de publicaciones parciales.

#### 4. Resultados

De acuerdo con lo indicado precedentemente en términos de la metodología, a la luz del contexto, objetivo y límites establecidos, se cuenta con los siguientes resultados parciales debidamente publicados:

- “*An Architecture for the Real-Time Data Stream Monitoring in IoT*” [7]: brinda una perspectiva integral del procesamiento de flujos de datos de medición guiados por metadatos, capaz de brindar recomendaciones a situaciones tipificadas. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-8759-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-13-8759-3_3)
- “*The Real-Time Measurement and Evaluation as System Reliability Driver*”[8]: Analiza la confiabilidad del sistema de medición y evaluación basado en el procesamiento de flujos de datos. <https://doi.org/10.1201/9781351117661-11>
- “*A library for articulating the measurement streams with columnar data*” [9]: Define una librería capaz de articular flujos de mediciones con bases de datos columnares para almacenamiento monolítico de datos. <https://www.sciencepubco.com/index.php/ijet/article/download/23373/11680>
- “*Fostering the Interoperability of the Measurement and Evaluation Project Definitions in PAbMM*”[10]: Establece el esquema de intercambio de definiciones proyectos de medición basados en C-INCAMI con el objetivo de fortalecer la interoperabilidad de sistemas de medición heterogéneos. <https://doi.org/10.1109/ICRITO.2018.8748766>
- “*A Load-Shedding Technique based on the Measurement Project Definition*”[11]: Define una estrategia en la cual el descarte selectivo de medidas puede ser llevado adelante mediante el empleo de los metadatos asociados con la definición del proyecto de medición y evaluación. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-9406-5\\_122](https://doi.org/10.1007/978-981-13-9406-5_122)
- “*Experiences in the Business Process Modelling at Public Organizations of La Pampa*”[12]: Presenta contextos en los cuales la entidad bajo monitoreo en PAbMM se asocia con procesos de negocios junto con sus implicancias. <http://doi.org/10.1109/ICRITO.2017.8342446>
- “*Behavioural Similarity Analysis for Supporting the Recommendation in PAbMM*”[13]: Define en PAbMM la alternativa de implementar coeficientes estructurales basados en el marco C-INCAMI, como así también comportamentales basado en el comportamiento de la serie de datos asociada. <https://doi.org/10.1109/ICTUS.2017.8285992>
- “*Improving the Real-Time Searching in the Organizational Memory*”[14]: Define una alternativa en la estrategia de búsqueda por similitud dentro de la memoria organizacional que contiene experiencias previas y conocimiento de expertos. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2019.06.043>
- “*Extending the Data Stream Processing Strategy to Scenario Analysis*”[15]: Se incorpora la posibilidad de análisis multi-escenarios en el contexto del análisis de medidas vinculados con entidades bajo monitoreo. <https://doi.org/10.30534/ijatcse/2019/0181.42019>

Los siguientes artículos han sido aceptados y presentados, estando actualmente en prensa:

- Sánchez Reynoso, M & Diván, M (2019) "A Systematic Literature Mapping on the Similar Semantically Entities in Measurement Projects". In Edutainment, The 13th International Conference on E-Learning and Games. Cali, Colombia, August 15-17 of 2019. [In press].

- Diván, M & Sánchez Reynoso, M (2019) "Articulating Heterogeneous Data Streams with the Attribute-Relation File Format". In International Conference on Electrical and Electronic Engineering 2019 (ICON3E2019). Putrajaya, Malaysia, June 24-25 of 2019. [In press]
- Diván, M and Sánchez Reynoso (2019) "Incorporating Scenarios and States Definitions on Real-Time Entity Monitoring in PAbMM". In proc. XLV Latin-American Computer Conference, Panamá, September 30-October 4 of 2019. [In press].

## 5. Conclusiones

Como aspecto que aporta complejidad al momento de analizar el estado del arte, puede mencionarse la falta de consenso en relación con los marcos de medición y evaluación como así también de los conceptos y relaciones subyacentes. En tal sentido, puede indicarse que existen diferentes alternativas para llevar adelante el proceso de medición, provocando que el concepto de similitud “semántica” pueda variar sensiblemente de acuerdo con el marco escogido.

En términos de la línea de investigación, se han generado resultados parciales considerando entidades bajo monitoreo tangibles e intangibles, extensiones a la arquitectura de procesamiento de flujos de datos basado en escenarios y estados múltiples de la entidad, se han desarrollado extensiones a la estrategia de búsqueda por similitud sobre la memoria organizacional, incorporado técnicas de descarte selectivo guiado por los metadatos de medición, integrado la perspectiva global de la arquitectura de procesamiento, se analizaron los aspectos de confiabilidad de los sistemas de medición y evaluación, se integraron los flujos de datos con modelos de datos columnares, se avanzó con librerías que fomentaba la interoperabilidad en la definición del proyecto de medición y evaluación (aspecto esencial para determinar la similitud entre entidades), y finalmente se llevó adelante un mapeo sistemático de la literatura para analizar las estrategias actuales de abordaje de la similitud semántica entre entidades.

Como trabajo a futuro, se continuará con el análisis de similitud semántica sobre contextos de procesamiento de datos en tiempo real, en donde las sugerencias basada en situaciones tipificadas debieran ser provistas al instante.

## Referencias

- [1] M. J. Divan, “Processing architecture based on measurement metadata,” in 2016 5th International Conference on Reliability, Infocom Technologies and Optimization (Trends and Future Directions) (ICRITO), 2016, pp. 6–15. <https://doi.org/10.1109/ICRITO.2016.7784912>
- [2] L. Olsina, F. Papa, and H. Molina, “How to Measure and Evaluate Web Applications in a Consistent Way,” in Web Engineering: Modelling and Implementing Web Applications, G. Rossi, O. Pastor, D. Schwabe, and L. Olsina, Eds. London: Springer London, 2008, pp. 385–420. [https://doi.org/10.1007/978-1-84628-923-1\\_13](https://doi.org/10.1007/978-1-84628-923-1_13)
- [3] H. Molina and L. Olsina, “Towards the Support of Contextual Information to a Measurement and Evaluation Framework,” in 6th International Conference on the Quality of Information and Communications Technology (QUATIC 2007), 2007, pp. 154–166. <https://doi.org/10.1109/QUATIC.2007.21>
- [4] P. Becker, F. Papa, and L. Olsina, “Process conceptual base for enriching a measurement and evaluation ontology,” in CIBSE 2014: Proceedings of the 17th Ibero-American Conference Software Engineering, 2014.
- [5] M. Diván and M. de los Ángeles Martín, “Towards a Consistent Measurement Stream Processing from Heterogeneous Data Sources,” Int. J. Electr. Comput. Eng., vol. 7, no. 6, pp. 3164–3175, Dec. 2017. <https://doi.org/10.11591/ijee.v7i6.pp3164-3175>

- [6] M. J. Diván and M. de los Ángeles Martín, “A new storm topology for synopsis management in the processing architecture,” in 2017 XLIII Latin American Computer Conference (CLEI), 2017, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1109/CLEI.2017.8226398>
- [7] M. J. Diván and M. L. Sánchez Reynoso, “An Architecture for the Real-Time Data Stream Monitoring in IoT,” in **Multimedia Big Data Computing for IoT Applications**, S. Tanwar, S. Tyagi, and N. Kumar, Eds. Springer Nature Singapore, 2020, pp. 59–100. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-8759-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-13-8759-3_3)
- [8] M. J. Diván and M. L. Sánchez Reynoso, “Real-Time Measurement and Evaluation as System Reliability Driver,” in **System Reliability Management**, A. Anand and M. Ram, Eds. Boca Raton : Taylor & Francis, a CRC title, part of the Taylor & Francis Group, 2018, pp. 161–188. <https://doi.org/10.1201/9781351117661-11>
- [9] M. Diván, M. Sánchez Reynoso, “A Library for Articulating the Measurement Streams with Columnar Data,” Int. J. Eng. Technol., vol. 7, no. 4, pp. 234–241, 2018. <https://www.sciencepubco.com/index.php/ijet/article/download/23373/11680>
- [10] M. Diván, M.; Sánchez Reynoso, “Fostering the Interoperability of the Measurement and Evaluation Project Definitions in PAbMM,” in 2018 7th International Conference on Reliability, Infocom Technologies and Optimization: Trends and Future Directions, ICRITO 2018, 2018, pp. 228–234. <https://doi.org/10.1109/ICRITO.2018.8748766>
- [11] M. J. Diván and M. L. Sánchez Reynoso, “A Load-Shedding Technique Based on the Measurement Project Definition,” 2020, pp. 1027–1033. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-9406-5\\_122](https://doi.org/10.1007/978-981-13-9406-5_122)
- [12] M. Divan, M. L. S. Reynoso, F. Veralli, and M. Ostoich, “Experiences in the business process modelling at public organizations of La Pampa,” in 2017 6th International Conference on Reliability, Infocom Technologies and Optimization (Trends and Future Directions) (ICRITO), 2017, vol. 2018-Janua, pp. 326–332. <http://doi.org/10.1109/ICRITO.2017.8342446>
- [13] M. J. Divan and M. L. S. Reynoso, “Behavioural similarity analysis for supporting the recommendation in PAbMM,” in 2017 International Conference on Infocom Technologies and Unmanned Systems: Trends and Future Directions, ICTUS 2017, 2018, vol. 2018-Janua, pp. 133–139. <https://doi.org/10.1109/ICTUS.2017.8285992>
- [14] M. L. Sánchez Reynoso and M. Diván, “Improving the Real-Time Searching in the Organizational Memory,” Procedia Comput. Sci., vol. 154, pp. 293–304, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2019.06.043>
- [15] M. J. Diván, “Extending the Data Stream Processing Strategy to Scenario Analysis,” Int. J. Adv. Trends Comput. Sci. Eng., 2019. Vol. 8 no. 1.4, pp.1-8. <https://doi.org/10.30534/ijatcse/2019/0181.42019>

ISBN 978-987-4998-33-0

A standard linear barcode representing the ISBN number 978-987-4998-33-0.

9 789874 998330