

Análisis no lineal de una junta experimental de columna y vigas de concreto armado-columna de acero para pórticos

López, Nelson Andrés^{1*}; Herrera Reyes, Indira²; Ugel, Ronald David²

- ¹Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Decanato de Ingeniería Civil. 03001. Barquisimeto, Venezuela.
- ²Universidad Politécnica de Cataluña. Campus Norte UPC, C/ Jordi Girona 1-3, Edificio C1, Barcelona, España.
[*nelson.lopez@ucla.edu.ve](mailto:nelson.lopez@ucla.edu.ve)

Resumen

En esta investigación se estudia el comportamiento no lineal de una junta (nodo) experimental a escala real formada por tres elementos de concreto reforzado (1 columna y 2 vigas) unidos a una columna de acero estructural en el nivel superior. En el análisis numérico el modelo de la unión fue analizado en los rangos elástico e inelástico; en el rango elástico se creó un modelo matemático en los programas RAM ELEMENTS, ABAQUS CAE y LISA FEM a fines de verificar que el diseño experimental cumpliera con los requisitos normativos para el diseño de placas base, considerando parámetros como: aplastamiento del concreto, espesor de la placa base, fuerzas de corte y deformación por tracción en pernos, arrancamiento por cono de tracción en el concreto y esfuerzos de tracción dentro de la zona agrietada. En el rango inelástico se evaluó el diseño previo elástico, el modelo matemático se elaboró con el programa de elementos finitos basado en fibras SEIS-MOSTRUC para analizar en función del tiempo los esfuerzos de tracción y compresión en las zona confinadas y no confinadas de la columna de concreto y en el acero de refuerzo longitudinal, así como también la verificación inelástica del diseño de la placa base. Los resultados mostraron que los esfuerzos de tracción en la zona no confinada sobrepasaron el límite de rotura del concreto, presentándose en la columna de concreto, agrietamiento justo debajo del borde inferior de las vigas; en la zona confinada los esfuerzos de tracción fueron mucho menores, presentándose agrietamientos mucho más tardíos que en la zona no confinada. La junta columna de concreto-columna de acero se comportó como nodo rígido, por lo que el diseño elástico de esta junta estuvo acorde a la metodología de cálculo de placas base para columnas de acero.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

En el presente trabajo de investigación se estudia una probeta en escala real de una junta de una columna de concreto armado con una columna de acero estructural. El estudio se basa en el comportamiento de la junta bajo cargas cíclicas, incursionando en el rango elástico e inelástico. Se elaboró y calibró un modelo matemático de la junta para estudiar el comportamiento de cada elemento estructural con mayor detalle y poder determinar valores de interés como momentos máximos, desplazamientos del nodo de control y rotaciones. La junta fue diseñada con los métodos y normativas vigentes en Venezuela para el rango elástico, y su comportamiento en el rango inelástico fue satisfactorio desde el punto de vista de que elementos estructurales como las vigas de concreto y la columna de acero no presentaron fallas evidentes ante las cargas aplicadas, pero si se presentaron fuertes agrietamientos en la columna de concreto, unos centímetros por debajo de la viga, alcanzando el eje neutro de la sección de la columna.

2 Marco Teórico

El diseño de juntas entre una estructura de acero y una estructura de concreto generalmente se orienta al de vigas de acero-columnas de concreto, o vigas de acero-muros de concreto o columnas de acero (superestructura) con fundación de concreto (infraestructura). Para cualquiera de estos casos, estas juntas poseen una configuración similar, como se muestra en la Figura 1.

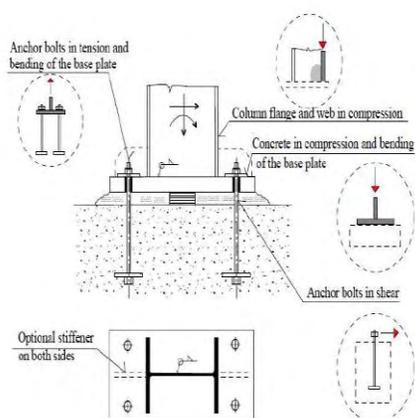


Fig. 1. Configuración general de una conexión entre concreto y acero (Chavez 2011).

2.1 Elementos que constituyen la junta.

Entre los elementos que constituyen una junta, se encuentran principalmente:

Placa Base. Se entiende como placa base al elemento de transición existente entre un elemento de concreto y uno de acero. Generalmente se diseña sometida a esfuerzos de flexión, corte y axial, con lo cual se determina el espesor de la

placa, número de pernos de conexión y longitud de los mismos. El diseño de la placa base dependerá en parte, de la capacidad de soporte del concreto, que a su vez se encuentra relacionado con el cociente de las áreas de la placa base y del apoyo de concreto. El espesor de la placa varía de acuerdo a las solicitaciones; si la placa solo se encuentra sometida a cargas axiales, la expresión que permite calcular su espesor t es la ec.1.

$$t_{min} = l \sqrt{\frac{2 * P_u}{\phi * f_y * B * N}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

P_u es la carga axial máxima

ϕ es el coeficiente de minoración de resistencia a flexión

l coeficiente dependiente de la forma de la placa

f_y es el esfuerzo de cedencia del acero de la placa base

B y N son el ancho y el largo de la placa.

Si la placa se encuentra sometida a cargas axiales y momentos de flexión, el espesor de la placa se verá aumentado de acuerdo a las excentricidades debidas a las solicitaciones, como se observa en las Figuras 2 y 3.

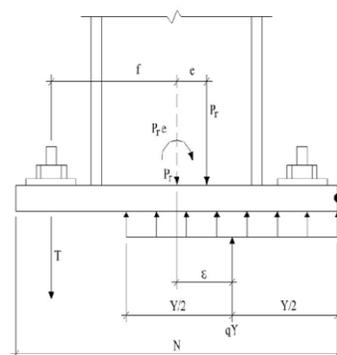


Fig. 2. Placas base sometidas a momentos pequeños. (Chavez 2011).

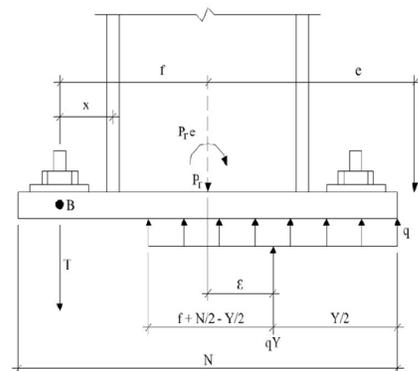


Fig. 3. Placas base sometidas a momentos grandes. (Chavez 2011).

Las expresiones que permiten calcular el espesor t de la placa son las mostradas en la ec.2 (Momentos pequeños) y ec.3

(Momentos grandes).

$$t = 2,11 * \sqrt{\frac{f_p * Y * (m - 0,5 * Y)}{f_y}}; \text{ si } Y < m$$

Ec. 2

$$t = 2,11 * \sqrt{\frac{T_u * X}{B * f_y}}$$

Ec. 3

Donde:

f_p es el esfuerzo último de los pernos

f_y es el esfuerzo de cedencia del acero de la placa.

T_u es la fuerza de tracción aplicada en la placa.

X es la distancia entre el eje del perno y la cara del perfil de columna

m distancia del punto de momento máximo hasta el extremo de la placa

Y longitud de reacción distribuida del suelo sobre la placa

B ancho de la placa.

Pernos de anclaje. Los pernos de anclaje son los que garantizan la adherencia entre la placa y el soporte de concreto además de resistir los esfuerzos de corte y de tracción. Los pernos de anclaje se deben diseñar para soportar la mayor fuerza tracción generada en la junta, que en la mayoría de los casos proviene de los momentos generados por acciones laterales como vientos y sismos. Los momentos que se generan debido a estas acciones, generan fuerzas de tracción en un grupo de pernos y fuerzas de compresión en otro grupo de pernos. La norma COVENIN 1618-1998, establece unas longitudes de anclaje para algunos tipos de pernos (ver Tabla 1).

Tabla 1. Longitudes de pernos según COVENIN 1618-1998.

Tipo de perno	Longitud mínima de anclaje
A307, A36	12*d
A325, A490	17*d

2.2. Ensayo cíclico.

Este ensayo consiste en aplicar una carga que simule acciones dinámicas sobre la probeta, definiendo para ello, sentido, valor y frecuencia de aplicación de la carga. En la Figura 4 se observa el gráfico resultante de la aplicación incremental de un desplazamiento a través del tiempo que se traduce en carga aplicada lateralmente a un pórtico mixto de acero-concreto en el trabajo de investigación de Ugel 2015, generando un comportamiento histerético en el pórtico, como se observa en la Figura 5.

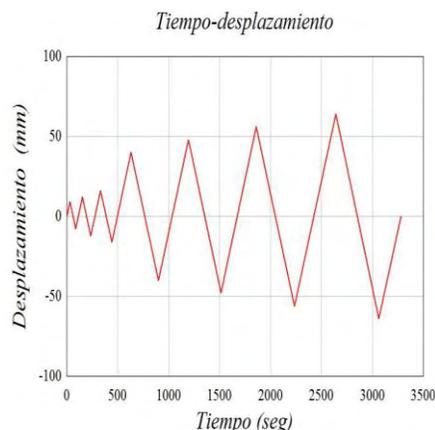


Fig. 4. Ejemplo de ensayo cíclico (Ugel 2015).

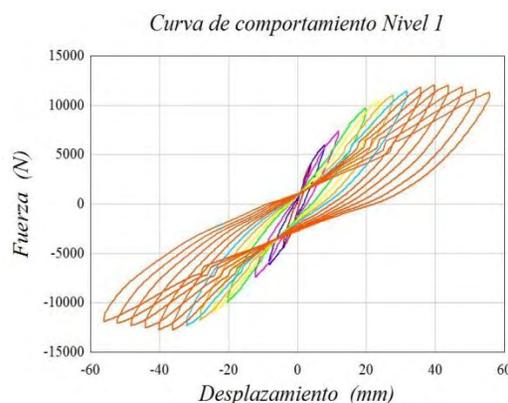


Fig. 5. Comportamiento Histerético (Ugel 2015).

2.3. Modelos de Histéresis utilizados en la investigación.

Se refiere a aquellos modelos matemáticos capaces de representar la relación entre la resistencia de un elemento y su deformación en base a ensayos de laboratorio, con excitaciones de cargas denominadas historias de cargas. Estas historias de carga generalmente poseen una fase de carga, una de descarga y una de recarga, generando ciclos. La primera curva que se genera debido a estos ciclos se denomina “curva primaria” o “curva esqueleto”, ya que es la que otorga una aproximación de la forma de la curva de histeresis y del comportamiento de resistencia-deformación del elemento estructural. La fase de carga se identifica cuando la deformación aumenta en la curva primaria; la fase de descarga se observa cuando la deformación disminuye en la curva primaria; la fase de recarga se produce inmediatamente después de la descarga, y se observa cuando la deformación comienza a aumentar su valor (Ver Fig.6).

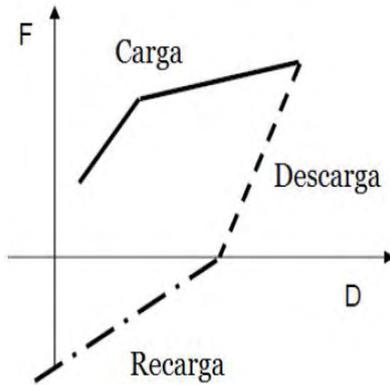


Fig. 6. Comportamiento Histerético (Purca 2012).

Modelo bilineal. Un modelo de histéresis para elementos de acero como acero estructural o acero de refuerzo, puede ser el modelo bilineal, el cual simula el comportamiento del acero describiendo una línea recta con pendiente positiva hasta que el límite elástico es alcanzado, y una vez alcanzada la fluencia, se comporta como una línea recta con pendiente positiva (rama de endurecimiento) casi igual a cero hasta que se inicia la descarga. Este modelo no considera la pérdida de rigidez en el elemento estructural. (Ver Figura 7).

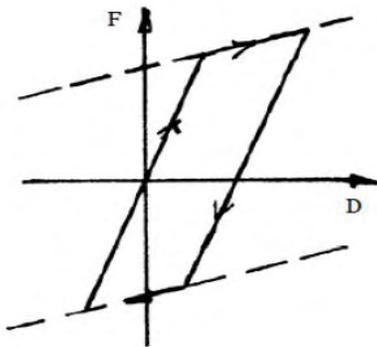


Fig. 7. Modelo bilineal (Purca 2012).

Modelo elasto-plástico perfecto. El modelo elastoplástico perfecto, es un modelo parecido al modelo bilineal, con la variación de que la pendiente del gráfico después de la fluencia no es positiva sino igual a cero, que implica que no se considera el endurecimiento debido a la deformación. Al igual que el modelo bilineal, no considera la degradación de la rigidez (ver Figura 8).

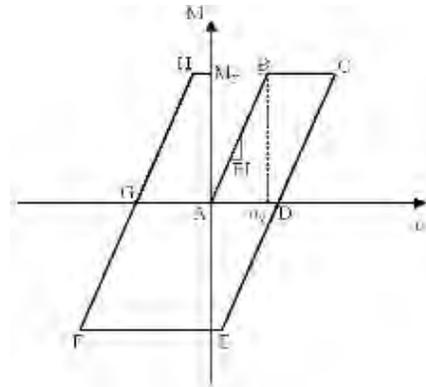


Fig. 8. Modelo elasto-plástico perfecto (Purca 2012).

Modelo de Takeda. Un modelo más sofisticado es el modelo de Takeda et al. Este modelo si incluye la degradación de la rigidez en agrietamiento debido a flexión y características de endurecimiento por deformación. El modelo consiste de una curva envolvente de forma trilineal, con cambios de pendiente en los puntos de agrietamiento A, A' , y en los puntos de cedencia B, B' . En el tramo de descarga $C-D$, se tiene una pendiente a partir de la rama que representa la post-fluencia, similar al tramo $A-B$, que conecta el punto de fluencia con el punto de agrietamiento, mientras que la recarga se orienta hacia el punto en que la deformación previa es máxima. (Ver Figura 9).

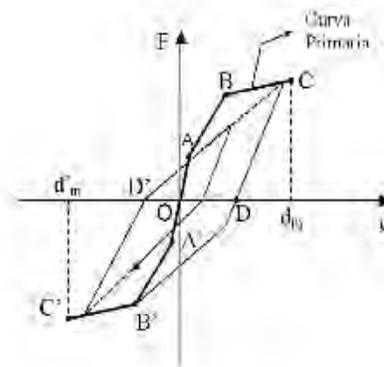


Fig. 9. Modelo de Takeda et al. (Purca 2012).

Modelo de Menegotto-Pinto. Entre los modelos más usados para la simulación de acero estructural, se encuentra el modelo de Menegotto y Pinto, que representa el comportamiento uniaxial del material y describe el comportamiento del acero de refuerzo, por fibras en la sección transversal sujetas a esfuerzos normales. (Ver Figura 10).

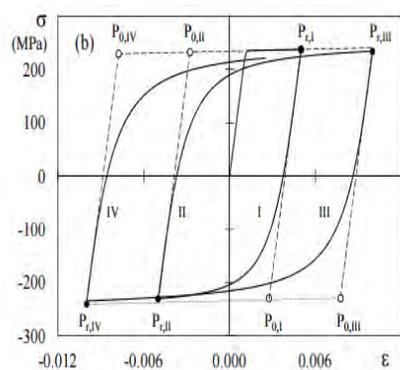


Fig. 10. Modelo de Takeda et al. (Purca 2012).

Modelo de Mander. El modelo de Mander, es un modelo no lineal que representa el comportamiento del concreto. Este modelo fue desarrollado para elementos de concreto, confinados por varios tipos de refuerzo transversal, y asemeja mucho el comportamiento del concreto sobre todo en columnas; además este modelo acepta cargas estáticas o dinámicas, aplicadas monotónicamente o por ciclos, en secciones de concretos rectangulares, cuadradas o circulares. (ver Figura 11).

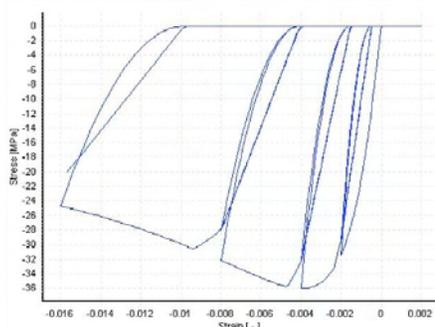


Fig. 11. Modelo de Mnader. (Seismosoft 2014).

3 Procedimiento Experimental.

La investigación es de tipo analítica, debido a que solo se realizarán simulaciones con modelos matemáticos que fueron calibrados en base a ensayos experimentales realizados en el trabajo doctoral de Ugel (2015).

3.1 Probeta ensayada por Ugel (2015). La probeta a simular matemáticamente consistió de una junta conformada solo por una columna de concreto armado unida a dos vigas de concreto armado, y a su vez, este conjunto se encontraba unido mediante una placa base, a una columna de acero estructural (Ver Figura 12)



Fig. 12. Probeta ensayada. (Ugel 2015).

La probeta ensayada constaba de los materiales mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Geometría de la probeta (Ugel 2015).

		Concreto armado		Acero estructural	
		Viga	Columnas	Viga	Columnas
Sección transversal		25x30 cm ²	30x30 cm ²	HEA 160	HEA 160
Longitud (m)	Ensayo 1	2.40	1.30	2.40	1.30
	Ensayo 2	2.00	1.30	2.00	1.30

La historia de desplazamientos aplicada a la probeta, y su respuesta histerética, se muestran en las Figuras 13 y 14 respectivamente.

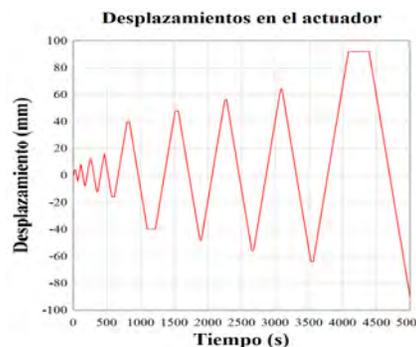


Fig. 13. Historia de desplazamientos aplicada (Ugel 2015).

3.2 Análisis de correlación de imágenes digitales.

Para tener una aproximación del tipo de falla que se produce en esta unión, se recurrió al uso de la subrutina CORRELI-Q4, de manera de poder visualizar, los lugares en donde se produce el agrietamiento en el concreto. Para esto se utilizaron los registros fotográficos de los ensayos de laboratorio hechos por Ugel. Para el análisis se tomaron 14 fotografías, una como patrón y 13 en diferentes instantes de tiempo del ensayo, y se tomaron dos ROI (Region of interest), una horizontal con la intención de ver lo ocurrido en

las vigas, y una vertical para visualizar lo ocurrido en la columna (Ver figuras 15 y 16).



Fig. 14. Respuesta histérica de la probeta (Ugel 2015).

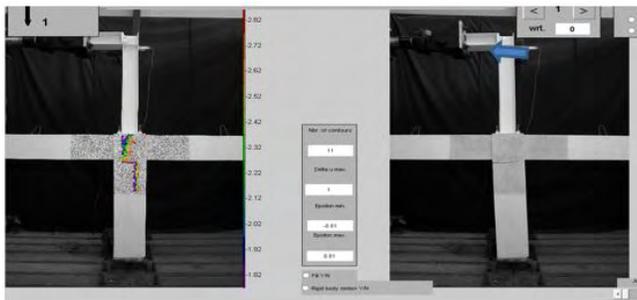


Fig. 15. Dirección de las grietas. (López 2016).

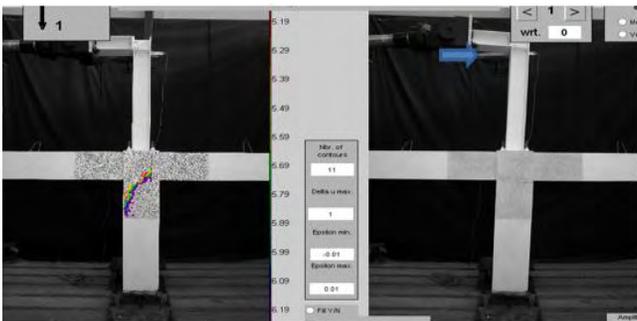


Fig. 16. Dirección de las grietas. (López 2016).

En las figuras anteriores se observa que el agrietamiento en el concreto, se produce justo en la unión de las vigas con las columnas, que a su vez coincide con la ubicación de la tuerca de los pernos que conforman la unión viga de concreto-viga de acero. En las figuras se observa que las grietas se producen en la dirección en que el actuador se contrae; zona que pareciera encontrarse en compresión. Las fallas por agrietamiento se observan en la Figura 17.

3.3 Análisis en el rango inelástico.

Este análisis constó en calibrar un modelo matemático tratando de reproducir su comportamiento histérico y comparándolo con la curva de histéresis del experimento realizado por Ugel (2015). En este punto se evaluó el espesor de la placa base para tres puntos importantes de falla en

la probeta, así como esfuerzos de corte en los pernos y fuerzas de tracción en los mismos, e incluyendo un análisis de comportamiento de nodos en el núcleo de la columna de concreto y el acero de refuerzo longitudinal. Al someter a la probeta a esta condición de carga y descarga cíclica, se obtiene como resultado la curva de desplazamiento vs fuerza, en donde se pueden observar todos los ciclos de carga y descarga aplicados a la probeta hasta el momento de su falla, y es este gráfico de histéresis, el punto de comparación entre el modelo matemático que se generó y los resultados reales del experimento.

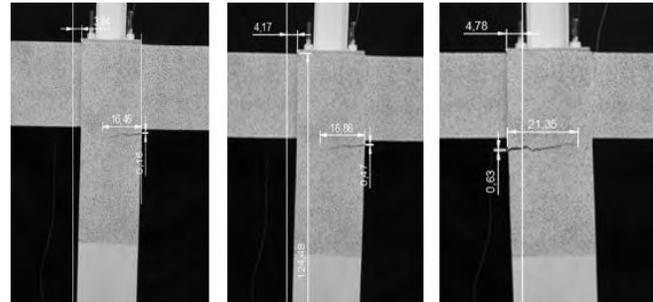


Fig. 17. Dirección de las grietas. (López 2016).

Usando el programa SeismoStruct (Seimosoft 2014), se colocó un elemento en los nodos llamados Links, que se refieren a elementos que poseen características de rigidez distintas a los elementos estructurales presentes en el modelo, pudiendo flexibilizar o rigidizar la unión sin modificar las características de los demás elementos estructurales. En la Figura 18 se observa el modelo matemático en cuestión.

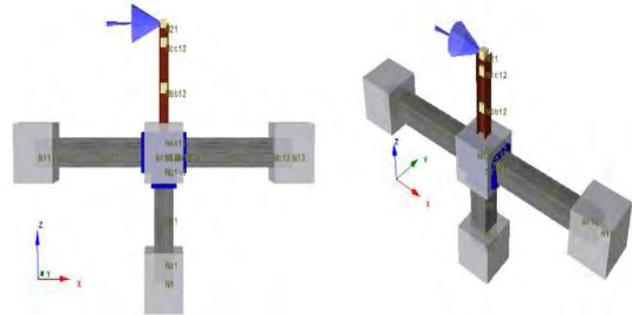


Fig. 18. Modelo matemático utilizando elementos tipo links

Estos elementos tipo Links, fueron cargados con el modelo de Takeda para el concreto, y con el de Menegotto-Pinto para el acero, obteniéndose el comportamiento de la Figura 19.

Según los datos experimentales, las fallas por agrietamiento se produjeron para 3 desplazamientos en la junta, como lo muestra la Tabla 3, y es para estos valores que resulta conveniente el estudio del comportamiento de los elementos de la junta.

Tabla 3. Longitud y espesor de grietas de la Figura 17. (López 2016)

Desplazamiento (cm)	Longitud de grieta (cm)	Espesor de grieta (cm)
3,84	16,46	0,16
4,17	16,86	0,47
-4,78	21,35	0,63

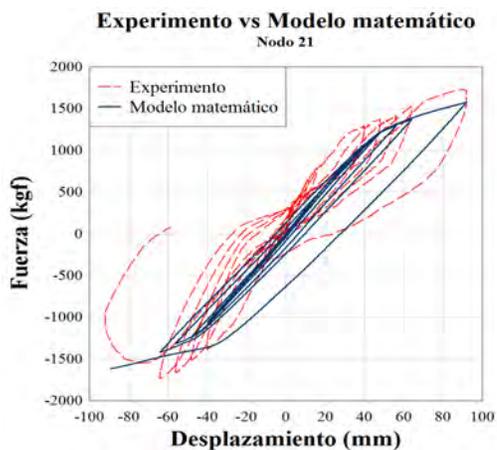


Fig. 19. Comparación gráfica entre el modelo matemático y el experimento (López 2016)

Para encontrar las fuerzas que generaron estos agrietamientos, se usó la curva de histéresis de la junta, obtenida en base al modelo matemático, como se observa en la Figura 20.

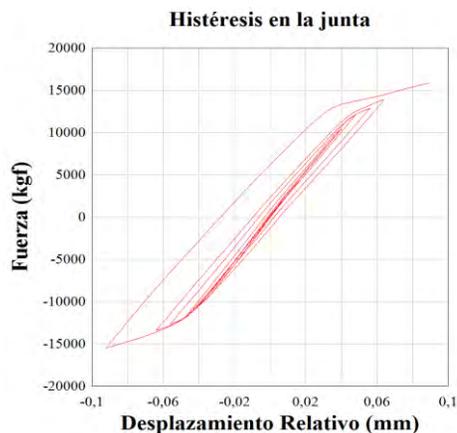


Fig. 20. Histéresis en la junta (López 2016).

Según este modelo matemático, las fuerzas para las cuales se produjeron en el tiempo indicado, se muestran en la Tabla 4.

Los diagramas de momento flector se muestran en las Figuras 21, 22 y 23.

Tabla 4. Fuerzas en donde el agrietamiento fue medible. (López 2016)

Desplaz. (cm)	Longitud de grieta (cm)	Espesor de grieta (cm)	Fuerza en la junta (kgf)	Fuerza en el actuador (kgf)	Tiempo (s)
3,84	16,46	0,16	1363	1526	3987
4,17	16,86	0,47	1262	711	4435
-4,78	21,35	0,63	1617	1010	5000

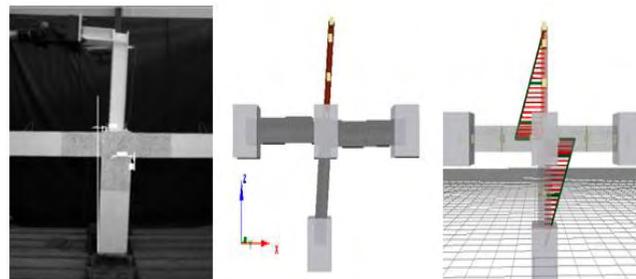


Fig. 21. Deformada y diagrama de momentos. $t=3987$ s. $M = 1.773$, $10 \text{ kgf}^*\text{m}$.

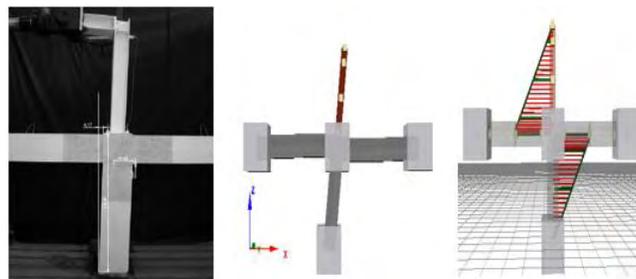


Fig. 22. Deformada y diagrama de momentos. $t=4435$ s. $M = 1.641$, $18 \text{ kgf}^*\text{m}$.

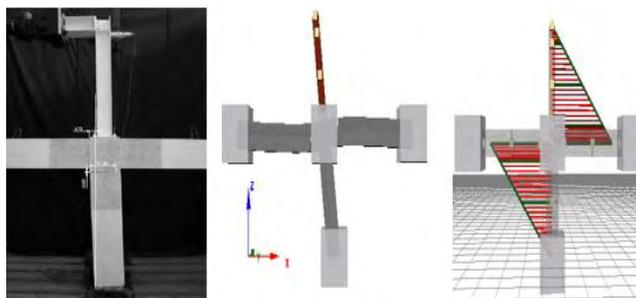


Fig. 23. Deformada y diagrama de momentos. $t=5000$ s. $M = 1.937,32 \text{ kgf}^*\text{m}$.

Los diagramas de fuerza cortante se muestran en la Figura 24.

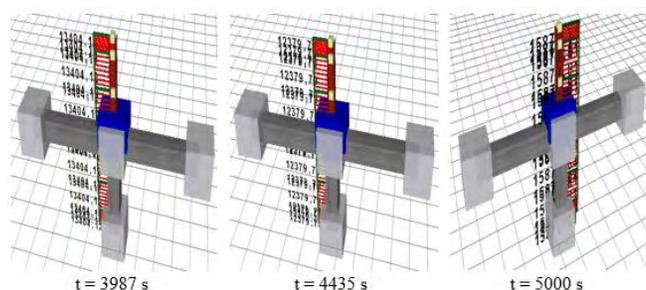


Fig. 24. Valores de fuerza cortante en la junta para los tiempos en estudio.

4 Discusión de Resultados

Con la aplicación de la metodología explicada se determinó el espesor de la placa para los instantes de tiempo en estudio, como se observa en la Tabla 5.

Tabla 5. Espesores de placa exigidos a través del tiempo. (López 2016).

Tiempo (s)	Momento último (kgf*m)	Carga Axial (kgf)	Excentricidad (m)	Espesor (cm)
3987	1773,1	494,48	3,59	0,72
4435	1641,18	494,48	3,32	0,69
5000	1937,32	494,48	3,92	0,75

Para estos valores de momentos flectores, las fuerzas de tracción desarrolladas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Área de acero requerida para pernos en tracción. (López 2016).

Tiempo (s)	Momento último (kgf*m)	Fuerza de tracción (kgf)	As requerido (cm ²)
3987	1773,1	7092,4	1,49
4435	1641,18	6564,72	1,38
5000	1937,32	7749,28	1,63

Los esfuerzos de tracción en los pernos se pueden observar en la Tabla 7.

Tabla 7. Esfuerzo de corte generado en cada perno (López 2016).

Tiempo (s)	Cortante último (N)	Cortante último (kgf)	Esfuerzo de corte (kgf/cm ²)
3987	13404	1366,36	604,06
4435	12379	1261,88	557,87
5000	15872	1617,94	715,29

El esfuerzo máximo permisible para el perno utilizado es de 3.160,00 kgf/cm² comprobándose que el perno fue capaz de resistir estos esfuerzos a lo largo del ensayo. Los esfuerzos en los puntos de agrietamiento se pudieron evaluar en la sección transversal para la zona de recubrimiento del acero de refuerzo y para el núcleo de la misma. Para la zona en el recubrimiento, se tomó un nodo como se ve en la Fi-

gura 25, y se obtuvo su curva de esfuerzo-deformación como se muestra en la Figura 26.

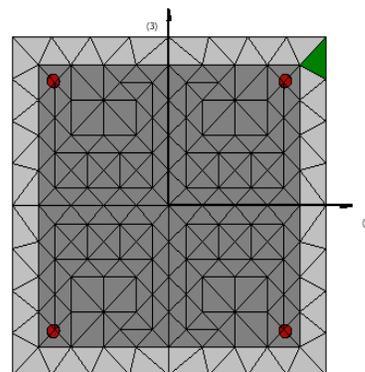


Figura 25. Nodo en zona de falla fuera del núcleo (en verde, López 2016).

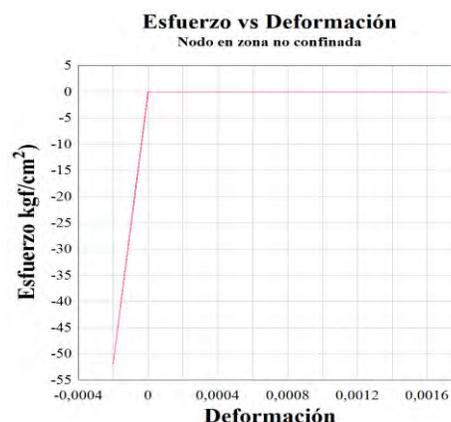


Figura 26. Curva Esfuerzo-Deformación del nodo en estudio (López 2016).

En la Figura 26 se observa que el esfuerzo máximo alcanzado es de 51,86 kgf/cm², superando el esfuerzo máximo de tracción del concreto de 34,64 kgf/cm². De la misma forma, se evaluó un nodo dentro del núcleo (ver Figuras 27 y 28).

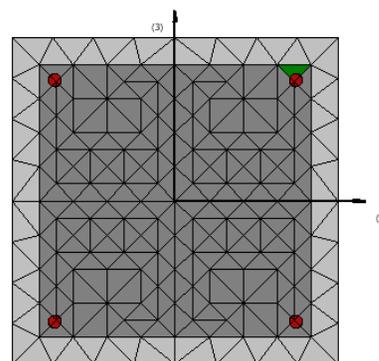


Figura 27. Nodo en zona de falla dentro del núcleo (en verde, López 2016).

En la Figura 28 se observa que el esfuerzo máximo alcanzado es de 40,00 kgf/cm², superando el esfuerzo máximo

de tracción del concreto de $34,64 \text{ kgf/cm}^2$. El tiempo que ambos nodos tardaron en alcanzar este esfuerzo, se observa en la Figura 29.

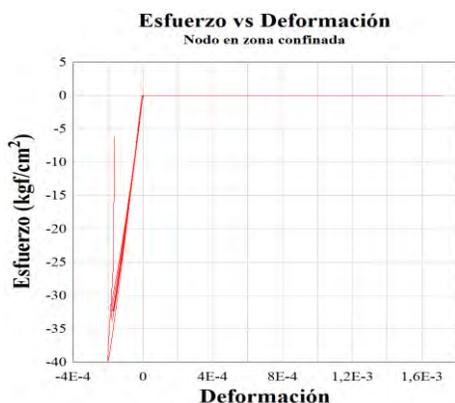


Figura 28. Nodo en zona de falla dentro del núcleo (en verde, López 2016).

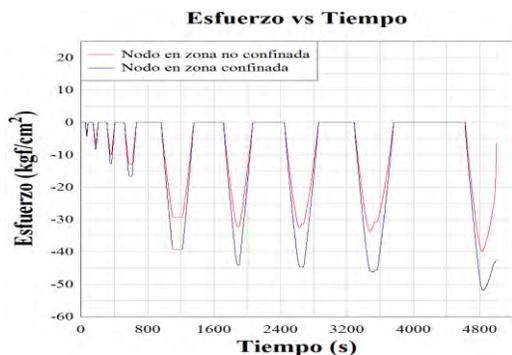


Figura 29. Comparación de esfuerzos en nodos evaluados (López 2016).

Se observa entonces que a medida que el nodo se encuentre más cercano al núcleo de concreto, los esfuerzos de tracción son menores, y se debe a la distribución de los momentos flectores dentro de la sección transversal. El comportamiento del acero de refuerzo también fue posible de evaluar, de manera similar a los casos anteriores, como se observa en las Figura 30 y 31.

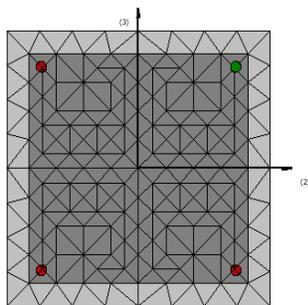


Figura 30. Evaluación del acero de refuerzo, en color verde (López 2016).

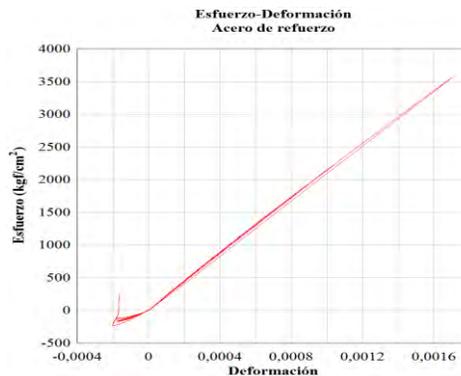


Figura 31. Esfuerzo-Deformación del acero de refuerzo (López 2016).

Se observa en la Figura 31 que el acero de refuerzo no alcanzó el límite de cedencia, alcanzando sólo un esfuerzo de $3.590,00 \text{ kgf/cm}^2$, viéndose exigido solo en la rama elástica.

El agrietamiento en la junta genera una disipación de energía debido a la diferencia de rotación entre la junta y la columna, que se muestra en la Figura 32, donde se observa (de izquierda a derecha) el aumento de la rotación mientras se incrementa el tiempo de ensayo. (Ver Tabla 8).

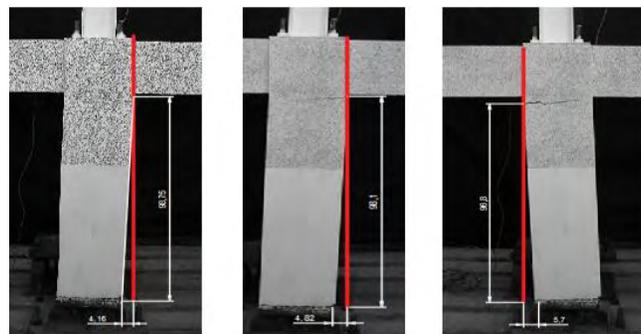


Figura 31. Rotación para $t = 3987 \text{ s}$; $t = 4435 \text{ s}$ y $t = 5000 \text{ s}$ (López 2016).

La energía disipada resulta del producto del momento flector en la junta por el ángulo de rotación, como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Energía post-agrietamiento en la junta

Tiempo (s)	Desplazamiento (cm)	Momento ($\text{kgf}^2\cdot\text{m}$)	Rotación (rad)	Energía disipada ($\text{kgf}\cdot\text{m}$)
3987	4,16	1773,1	0,04	75,11
4435	4,82	1641,18	0,05	80,57
5000	5,7	1937,32	0,06	113,95

Esta energía disipada se encuentra relacionada con el daño, ya que la misma aumenta a medida que la junta se agrieta. La evolución del daño se representa en la Tabla 9.

Tabla 9. Evolución del daño en la probeta (Ugel 2015)

Ciclo	V_u (kN)	δ_u (m)	Rigidez (kN/m)	Pérdida de rigidez K_u/K_0	Evolución de Daño 1 - K_u/K_0
1	2.63	0.0040	657.54	0.95	0.05
3	5.70	0.0100	572.16	0.92	0.08
5	8.83	0.0158	557.49	0.87	0.13
6	10.83	0.0198	546.05	0.78	0.22
7	11.74	0.0240	489.13	0.70	0.30
8	12.17	0.0279	436.07	0.64	0.36
9	12.58	0.0316	397.71	0.59	0.41
10	13.13	0.0359	366.05	0.47	0.53
11	14.06	0.0475	295.97	0.43	0.57
12	14.91	0.0558	267.06	0.38	0.62
13	15.33	0.0639	239.98	0.31	0.69
14	15.38	0.0799	192.47	***	***

*** implica condición asociada al colapso

Según lo planteado en la metodología para fragilidad y daño propuesta por Pujades y Barbat (2013), los umbrales límites para probabilidad de daño se encuentran representados en la Tabla 10.

Tabla 10. Clasificación del daño (Pujades y Barbat, 2013)

1 - K_u/K_0	Daño
0,05	Leve
0,2	Moderado
0,4	Severo
0,65	Completo

Para la probeta en estudio se observa que logra alcanzar agrietamientos asociados a la pérdida de rigidez que califican como daño severo, alcanzando daño completo en el último ciclo de la carga aplicada. Con estos resultados es posible afirmar que este tipo de juntas, diseñadas en el rango elástico, son capaces de desarrollar un buen comportamiento ante cargas cíclicas que incurran en deformaciones permanentes y agrietamientos que sobrepasen el eje neutro de las columnas.

5 Conclusiones

En los estudios realizados se concluye que el diseño de la placa base y pernos de anclaje propuesto por el manual AISC para el rango elástico y deducido para uniones de columna de acero y pedestales, funcionó para el diseño de esta unión columna-columna, ya que los esfuerzos en los ele-

mentos de unión (placa y pernos) no superaron los esfuerzos últimos del material, por lo que no hubo aplastamiento en el concreto, ni deformaciones permanentes en los pernos debido a fuerzas de tracción. Los desplazamientos que ocurren en la junta, afectaron sólo al concreto, alcanzando el módulo de rotura hasta agrietarlo. En el diseño de uniones para placa base, el pedestal se encuentra confinado por suelo y los movimientos del mismo son menores a los de la junta columna-columna que no se encuentra bajo esa misma condición, y, sin embargo, el diseño de la placa realizado en la investigación de Ugel (2015), satisface los requisitos de resistencia para la placa base en cuanto a aplastamiento, y a los pernos en tracción y corte. Por ello se confirma lo planteado por el mismo investigador en el sentido que la unión de la columna concreto-acero se comporta como rígida, ya que la calibración de la curva de comportamiento histerético del modelo matemático en el rango inelástico se asemejó a la curva de comportamiento histerética del ensayo, conservando la transmisión de momentos flectores, por lo que se concluye que esta junta ensayada se comporta como rígida.

El cono de tracción en la unión no fue observado durante el ensayo, y una de las razones es que la profundidad de los pernos es de 30 cm incluyendo la tuerca, que es igual a la profundidad de la viga, por lo que el área de propagación de la grieta por arrancamiento en el sentido del empuje del actuador, era mucho mayor que en el otro sentido y la grieta no se propagó hasta el tope de la viga. Así, los pernos se encuentran más exigidos a fuerzas de corte que a fuerzas de tracción, por lo que el diseño de los mismos debe orientarse a la determinación del diámetro a fin de contrarrestar este efecto.

La longitud de anclaje de los pernos fue suficiente para minimizar el efecto de la fuerza de tracción generada por los momentos flectores; sin embargo, esta fuerza produce efectos de corte en la tuerca inferior, por lo que la misma debe evaluarse para que estos efectos no produzcan su falla y el perno pierda esta contribución de adherencia.

El diseño de elementos de concreto armado para el rango elástico fue satisfactorio en el sentido de que la probeta no colapso para las cargas cíclicas, aun cuando las grietas se propagaron hasta más de la mitad del eje neutro de la sección de la columna, y al producirse el agrietamiento, los esfuerzos de tracción en el acero de refuerzo nunca llegaron a la fluencia. Se propone la colocación de acartelamientos en los nodos para otorgar más rigidez a esfuerzos de tracción y evitar la propagación de la grieta hasta el núcleo de la columna, siempre y cuando no se altere la relación columna fuerte-viga débil.

Referencias

- ACI 318-14, 2015, Requisitos de Reglamento para Concreto Estructural (ACI 318SUS-14). Michigan.
- ACI 318-02 2002, Requisitos para hormigón estructural.
- AISC. (2003). Manual of steel construction. Load and Resistance Factor Design.
- Bentley. 2012, RAM Elements V8i Versión 13.
- Bonilla J, Larrúa R, Marimbell E, Recarey C, 2015, Aplicación a la simulación numérica al estudio del comportamiento de conectadores tipo perno en estructuras mixtas de hormigón y acero. Rev. ing. constr. vol.30 no.1. Habana, Cuba.
- Bosco M, Ferrara E, Ghersi A, Marino E, Rossi P, 2014, Improvement of the model proposed by Menegotto and Pinto for steel. Istanbul.
- Brockenbrough, R., & Merrit, F. (1997). Manual de diseño de estructuras de acero. Bogotá: McGraw-Hill Interamericana, S.A.
- Cerrolaza M, Flórez J, 2000, Modelos matemáticos en ingeniería moderna. Caracas.
- Chávez N, 2011, Revision de los criterios de diseño de pernos de anclaje., Santiago de Chile, Chile.
- COVENIN 1618:98, 1998, estructuras de acero para edificaciones. método de los estados límites. (1era revisión). Caracas, Venezuela.
- Escalante V, 2003, Diseño de estructuras metálicas. Santo Domingo.
- FONDONORMA 1998, Estructuras de acero para edificaciones. Método de los estados límites. Caracas.
- Fratelli M, 1998, Diseño estructural en concreto armado. Caracas.
- Fratelli M, 2003, Diseño de estructuras metálicas. Estados límites LRFD. Caracas.
- Guardiola A, 2013, Diseño y cálculo de bases de soporte solicitadas a flexocompresión, compresión o tracción según la combinación considerada. Artículo docente de la Universitat Politècnica de València. Escuela Técnica Superior de Arquitectura e Ingeniería. Valencia, España. <http://hdl.handle.net/10251/30761>.
- Herrera RI, (2008), Determinación experimental de curvas de comportamiento de paneles aligerados del sistema constructivo prefabricado modular cerchala. Barquisimeto.
- Hild F, 2007, CORRELI-Q4. Paris.
- Menegotto M, Pinto P, 1973, Method of analysis for cyclically loaded R.C. plane frames including changes in geometry and non-elastic behaviour of elements under combined normal force and bending. Zürich.
- Moehle J, 2015, Seismic Design of Reinforced Concrete Buildings. McGraw Hill.
- Oller S, 2001, fractura mecánica, un enfoque global. Barcelona.
- Ortiz M, 2012, Guía de aplicación de la técnica de correlación de imágenes digitales (CORRELI-Q4) en el laboratorio de mecánica estructural (LME). Barquisimeto.
- Ortiz M, s.f.), Calibración y aplicación de la técnica de correlación de imágenes digitales (CORRELI-Q4) para la obtención del campo de desplazamientos de estructuras de ingeniería civil. Barquisimeto.
- Papageorgiou A, Gantes C, 2011., Equivalent uniform damping ratios for linear irregularly damped concrete/steel mixed structures.
- Picón R, 2003, Modelo simplificado para el comportamiento dinámico de pórticos con vigas plan-columna de concreto armado considerando el deslizamiento entre el refuerzo y el concreto en las juntas. Mérida.
- Porrero J, Ramos C, Grases J, Velazco G, (s.f.), Manual del Concreto Estructural. McGraw-Hill.
- Pujades L, Barbat A, (2013), Capacity, fragility and damage in reinforced concrete buildings: a probabilistic approach.
- Purca RJ, 2012, Modelos de histéresis-Otani.
- Seismosoft 2014, SeismoStruct v7.0 –A computer program for static and dynamic nonlinear analysis of framed structures. <http://www.seismosoft.com>.
- Soto J, 2012, Proyecto de conexiones de vigas de acero a muros de concreto en estructuras mixtas. Venezuela.
- Ugel R, 2015, Vulnerabilidad sísmica en edificaciones porticadas compuestas de acero y hormigón armado. Catalunya, España.

López Machado, Nelson: Ing. civil, MSc en Mecánica de Estructuras. Profesor adscrito al Departamento de Estructuras de: Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado.

Herrera, Reyes Indira: Ing. Civil, Especialista en Ingeniería Estructural, Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado UCLA, Venezuela; Prof. Asociado en Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Correo electrónico: hreyes@ucla.edu.ve.

Ugel, Ronald: Dr en Ingeniería Sísmica y Dinámica Estructural en la Universitat Politècnica de Catalunya, España; Prof. Titular en Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Correo electrónico: rugel@ucla.edu.ve.

Análisis, modelado y simulación de trazas sintéticas con distribuciones autosimilares y la distribución de Weibull

Quintero, Carlos*; Borrero, Armando; Peña, Eloy

Escuela Básica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes,
Merida, Venezuela.

*cgull@ula.ve

Resumen

En el presente trabajo se analizaron las trazas de dispositivos periféricos de almacenamiento, con la finalidad de verificar si las mismas poseían características de series autosimilares. Para ello, se dispuso de los registros de funcionamiento de un dispositivo destinado al uso de aplicaciones web, trabajando durante doce horas de actividad del sistema. Cada medición o registro representa una solicitud al dispositivo, compuesta por las variables: tiempo de llegada de la solicitud, identificación del dispositivo en el que se realiza la operación, dirección a la cual se dirige la solicitud, tamaño de la misma y tipo de operación a realizar (lectura/escritura). Se construyó la serie de tiempo $x(t)$ = Número de solicitudes a disco en un intervalo $(t - 1, t)$, y se pudo observar que la misma presenta características de procesos autosimilares, con parámetro de autosimilaridad de Hurst $H = 0.78$. Posteriormente con el análisis de la función de autocorrelación de la serie, se pudo determinar que la misma posee la característica de autosimilaridad con Dependencia de Largo Rango y luego se simuló una serie de tiempo con la distribución de Weibull, por el mismo período de tiempo del que se disponen inicialmente los datos, obteniéndose de la serie simulada, estadísticas descriptivas muy similares a la serie original, incluso, mucho mejores, que si se hubiere hecho con los modelos tradicionales.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

Una traza se puede definir como el registro de una secuencia de acciones realizadas durante la ejecución de un sistema en particular, con esta definición, cuando se requiere realizar algún tipo de acción de mantenimiento y/o desarrollo de un sistema, es importante el análisis de las trazas del sistema en cuestión, pues, representan con detalle, características propias del sistema. La naturaleza de las trazas, dependen del sistema al cual pertenecen, existiendo trazas de tráfico de redes, trazas informáticas, por mencionar algunas. Cabe destacar, que la obtención de trazas o cargas de trabajo (workloads) de los sistemas informáticos no son fáciles de obtener, Ganger (1995), Kavalanekar (2008), bien sea porque en la mayoría de los casos, ocupan grandes espacios de memoria, o por razones no técnicas, puede ser extremadamente difícil convencer a los administradores de los sistemas para que permitan el seguimiento, registro y almacenamiento de las trazas, por citar algunos inconvenientes. Es por ello que muchos investigadores, han recurrido a la obtención de trazas sintéticas, las cuales consisten en el modelado y simulación de los registros de un sistema, con la finalidad de obtener las características principales de funcionamiento del mismo. Para lograr este objetivo, se obtienen un conjunto de trazas, el cual permitirá posteriormente realizar el estudio detallado que comprende:

- Determinación del Número de trazas ocurridas en un intervalo de tiempo.
- Cálculo de las medidas descriptivas.
- Verificación de la distribución.
- Simulación del número de trazas ocurridas en un intervalo de tiempo determinado.

En otro orden de ideas, las series de tiempo autosimilares, también llamadas fenómenos fractales, reflejan la propiedad de preservarse con respecto a la escalización en el tiempo o en el espacio. Ejemplos de este fenómeno se puede observar en las imágenes naturales, o en el subdominio de convergencia de ciertos sistemas dinámicos entre otros. En un objeto autosimilar o fractal, sus partes magnificadas se asemejan a la forma del objeto completo, donde la semejanza se mide en algún sentido adecuado. (Monroy. 2000). Las series de tiempo autosimilares, tienen la ventaja que para conocer sus características numéricas, basta con conocer una parte de ellas, puesto, estas serán las mismas a la serie de tiempo en su totalidad, por otro lado, las series autosimilares, a diferencia de los modelos tradicionales, toman en cuenta el grado de dependencia entre dos eventos sucesivos, logrando de esta manera, obtener mejores resultados en el estudio de series de tiempo.

Por lo anteriormente expuesto, en este trabajo se quiere verificar si la serie de tiempo referida al del número trazas ocurridas en un intervalo de tiempo a un dispositivo de almacenamiento de aplicaciones web, siguen una distribución que se puede adaptar a las series autosimilares, para luego,

simular trazas sintéticas, por períodos mayores de tiempo al que actualmente se dispone. Para ello, se partirá de la hipótesis, que el Número de trazas ocurridas en un intervalo de tiempo, siguen una distribución autosimilar, luego, de ser cierta esta hipótesis, se modelizará trazas sintéticas, a través de un modelo estadístico, con características de autosimilaridad.

2 Marco Teórico

A continuación se presenta una serie de definiciones, las cuales sustentaran la base teórica, que servirán para el desarrollo de este trabajo.

2.1. *Traza.* Una traza es una solicitud a disco que la cual está definida por cinco valores: Tiempo de llegada de la solicitud, Identificador del dispositivo, Dirección, Tamaño y Tipo de la solicitud. La primera variable identifica el momento en que la solicitud se presenta ante el dispositivo para ser tratada; el resto de las variables identifican el acceso de la solicitud al disco. La variable Identificador del dispositivo, contiene un número que indica a cuál de los dispositivos se dirige la acción. La variable Dirección se refiere a la localidad del disco en la cual comienza la solicitud. La variable Tipo especifica si la solicitud es de lectura o de escritura. La secuencia de tiempos de llegadas, se conoce como *patrón de llegadas* y al conjunto de variables que identifican los accesos a disco, se le denomina *patrón de accesos*.

2.2. *Serie de Tiempo Estacionaria.* La serie $\mathbf{x}(t)$ es débilmente estacionaria si $\mathbf{E}[\mathbf{x}(t)] = \alpha\mu$ (independientemente del tiempo). (González. 2002). Es decir, que el promedio de la serie es invariante ante desplazamientos en el tiempo. En otras palabras, se puede decir que una serie de tiempo es estacionaria si fluctúa alrededor de un mismo valor durante todo su recorrido.

2.3. *Serie de Tiempo Autosimilar.* La autosimilaridad en una serie de tiempo, se puede expresar matemáticamente de diversas formas equivalentes: una de ellas expresa que la varianza de las muestras de los procesos agregados de tamaño, decrecen o tienden a cero de forma más lenta que el recíproco del tamaño del bloque. Esto se puede expresar mediante la Ecuación 1.

$$\left. \begin{array}{l} V(x^m) \rightarrow 0 \\ \frac{1}{m} \rightarrow 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Más Lento} \\ \mathbf{Ec(1)} \\ \text{Más Rápido} \end{array} \quad m \rightarrow \infty$$

2.4. *Proceso Agregado.* Agrupamiento de la serie de tiempo en bloques no solapados de tamaño m , de manera que el agrupamiento de todos los bloques, constituyan la serie de tiempo en su totalidad. La importancia en la La construcción de los procesos agregados (también llamado Granularidad), radica en que una vez particionada la serie

de tiempo, se calculan las medidas descriptivas de cada partición de la serie, y si éstas se conservan en los distintos bloques, entonces existe evidencia que la serie de tiempo, tiene características de autosimilaridad. Según (Alzate. 2001), la autosimilitud y la fractalidad describen el fenómeno en el que cierta propiedad de un objeto se preserva con respecto a la escalización en el tiempo o en el espacio. Según ese mismo autor, se pueden observar dos tipos de autosimilitud, Determinística y Estocástica, las cuales se explican a continuación:

2.5. *Autosimilitud Determinística:* Esta es la forma más sencilla de autosimilitud, que se puede obtener por simple construcción, mediante la iteración de cierto comportamiento. En este caso la serie de tiempo se replica de manera exacta y basta con tomar una porción de la misma y replicarla, para poder reproducirla a una mayor escala.

2.6. *Autosimilitud Estocástica.* Similar al caso anterior, pero ahora cada segmento de la serie de tiempo se reproduce de forma más o menos exacta, es decir de forma aproximada. Dentro de la autosimilitud estocástica a su vez se pueden distinguir varios tipos, que se listan a continuación:

2.7. *Autosimilitud de Segundo Orden.* Un proceso es Exactamente Autosimilar de Segundo Orden si:

$$\text{Var}[x^m] = \frac{\text{Var}(x)}{m^\beta} \quad \text{Ec. (2)}$$

Es decir que la varianza del proceso agregado es igual a la varianza de la serie original entre el tamaño del bloque elevado a la potencia beta.

Donde:

$$\beta = 2(1 - H). \quad \text{Ec (3)}$$

H: Parámetro de Hurs.

Este parámetro, es un valor tal que , de manera que, mientras más cercano a uno, mayor será el grado de autosimilaridad de la serie. Sin embargo, es conveniente mencionar también aquí, que en el caso cuando el parámetro toma valores entre , a distintas granularidades o agrupamientos, el comportamiento de la serie de tiempo es similar, en el sentido que sus medidas descriptivas, como la media y la varianza, son parecidas en cada granularidad. Las series con este tipo de comportamiento son denominadas series o procesos persistentes. En este tipo de series o procesos, es de esperar que las secuencias de eventos se encuentren correlacionadas. En consecuencia, un proceso de crecimiento debería ser seguido por otro período análogo. Por otra parte, un valor de en el parámetro, refleja que la serie de tiempo puede ser considerada como un proceso aleatorio y por tanto no presenta grado de dependencia alguno entre la ocurrencia de los eventos, por lo que en este caso, la autocorrelación en dicha serie de tiempo es cero. Por último indica que la serie de tiempo presenta anti-persistencia es decir, que se espera

que un período de crecimiento venga seguido por otro de decrecimiento. Este tipo de comportamiento es caracterizado por señales irregulares.

Las series con este tipo de comportamiento son denominadas series o procesos persistentes. En este tipo de series o procesos, es de esperar que las secuencias de eventos se encuentren correlacionadas. En consecuencia, un proceso de crecimiento debería ser seguido por otro período análogo. Por otra parte, un valor de ($H = 0.5$) en el parámetro, refleja que la serie de tiempo puede ser considerada como un proceso aleatorio y por tanto no presenta grado de dependencia alguno entre la ocurrencia de los eventos, por lo que en este caso, la autocorrelación en dicha serie de tiempo es cero. Por último ($0 \leq H < 0.5$) indica que la serie de tiempo presenta anti-persistencia es decir, que se espera que un período de crecimiento venga seguido por otro de decrecimiento. Este tipo de comportamiento es caracterizado por señales irregulares.

2.8. *Autosimilitud Asintótica de Segundo Orden.* La serie de tiempo $X(t)$ es asintóticamente autosimilar de segundo orden si:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} r(k^m) = r(k) \quad \text{Ec. (4)}$$

Es decir, que la función de autocorrelación de los procesos agregados será igual, en la medida que m crece, a la función de autocorrelación de la serie original

2.9. *Autosimilitud de Dependencia de Largo Rango.* Un proceso estocástico presenta Dependencia de Largo Rango si su autocorrelación decae a un ritmo lento, (inferior al de la exponencial).

3 Procedimiento Experimental

Para el desarrollo de la presente investigación, se dispone de un conjunto de registros que identifican a las solicitudes que se presentan ante un grupo de veintitrés (23) dispositivos de almacenamiento, durante doce (12) horas continuas de funcionamiento de un sistema referido a aplicaciones web. Este conjunto de datos fueron proporcionados por el Laboratorio de Ciencias de Computación de la Universidad de Breña Occidental, Francia, (UBO 2011). En este trabajo particular, se ha utilizado solo uno de los dispositivos disponibles. En consecuencia, la matriz de datos está conformada por aproximadamente 350.000 registros de solicitudes en uno de los dispositivos de almacenamiento. La atención se centrará en la variable Tiempo de llegada, la cual representa, el momento en el cual se origina la solicitud. Esto se realiza con el fin de caracterizar dicha variable, para definir qué tipo de distribución sigue esta colección de datos. Para ello, se realizó un conjunto de operaciones, con la finalidad de transformarlos en una serie de tiempo, que se

ha definido de la siguiente manera:

$x(t)$: Número de solicitudes que llegan en el intervalo de tiempo $(t - 1, t)$.

En la Figura (1), muestra la distribución de la serie de tiempo $x(t)$ del número de solicitudes a disco por segundo, en ella se puede observar que la secuencia de la serie es impredecible, lo cual obliga a tratarla como un proceso o serie estocástica.

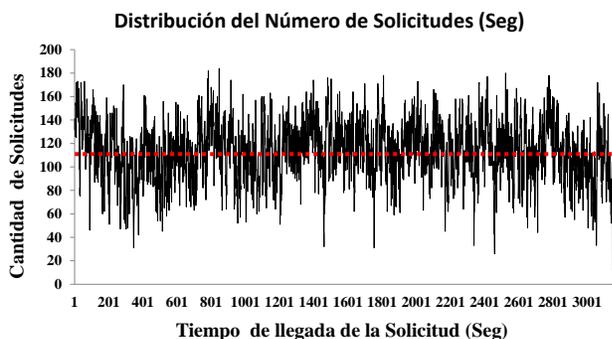


Fig. 1. Distribución del número de solicitudes a disco.

Ahora bien, a lo largo del tiempo, se ha pensado que el número de eventos que ocurren en un intervalo de tiempo, se distribuyen como un proceso de Poisson, bajo el supuesto que el tiempo entre dos llegadas sucesivas es independiente. Sin embargo, en muchas aplicaciones informáticas y de telecomunicaciones actuales, este supuesto es inválido. Pues, en muchos casos no se puede esperar independencia entre los diversos tiempos entre llegadas (Alzate 2001).

4 Resultados

Para que la serie de tiempo $x(t)$, pueda ser verificada como un modelo autosimilar, es necesario que la misma sea una serie de tiempo estacionaria. Al calcular el promedio de la serie de tiempo $x(t)$, se obtiene el valor **113**, es decir que en promedio ocurren 113 solicitudes a disco por segundo. Como se puede observar en la Fig. 1, la serie de tiempo $x(t)$ fluctúa alrededor de **113 Solicitudes/seg.** a lo largo de todo su recorrido. Por tanto, se puede afirmar que esta serie de tiempo es débilmente estacionaria, según la definición en (2.2). Luego, para verificar si nuestra serie de po $x(t)$ es un modelo autosimilar en el tiempo discreto, se tiene que considerar el proceso agregado mostrado en la ecuación (5), que se muestra a continuación:

$$X^{(m)}(i) = \frac{1}{m} \sum_{t=1+m(i-1)}^{m_i} X(t) \tag{Ec. 5}$$

Es decir, la serie original $x(t)$ se particiona en bloques no solapados de tamaño m y se promedian los valores de cada

bloque, de manera que cada promedio será el promedio de llegadas o solicitudes en el bloque $i - \text{ésimo}$. En este estudio se establecieron 5 procesos agregados, es decir, se particionó la serie original en distintas series conformadas por bloques no solapados. Estos bloques se definieron en los siguientes tamaños **2, 5, 10, 20, y 60**, y se calcularon los promedios por cada bloque. Cada resultado representa el número de solicitudes promedio en el bloque i , obteniéndose cinco series distintas de acuerdo al tamaño del bloque. En la Figura. 2 se puede observar que los valores de los promedios de las solicitudes para los distintos tamaños de m se preservan. Por tanto se puede concluir que existe evidencia de que estamos ante una serie o proceso autosimilar.

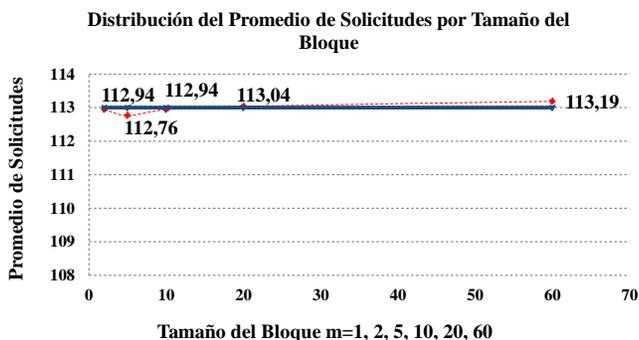


Fig. 2.- Distribución de los Promedios de llegadas según Tamaño del Bloque.

Para obtener una segunda evidencia, en cuanto a la existencia de autosimilaridad, en referencia a la definición dada en (2.3), con las cinco agregaciones descritas anteriormente, se calcularon algunas medias de varibilidad, de cada proceso, que se muestran en la Tabla 1, mediante la cual se observa, que las varianzas de los procesos agregados $Var(X^m)$ tienden a cero, de igual forma que el inverso del tamaño del bloque $(1/m)$. Pero en el caso de las varianzas, en efecto, se muestra que la tasa de decrecimiento es más lenta que la del inverso del tamaño del bloque. Se puede observar que, mientras la primera decrece en **19,05%** cuando se aumenta el tamaño del bloque de **2 a 5**, el inverso del tamaño del bloque decrece en un **60,00%**. Por otro lado, cuando el tamaño del bloque aumenta de **20 a 60** la varianza del proceso agregado decrece en **38,77%**, mientras que el recíproco del tamaño del bloque decrece en **66,67%**. Esto nos conduce a otra evidencia de que nos encontramos con una serie de tiempo que tiene características de autosimilaridad

Una vez que se tiene la certeza de que estamos en presencia de un proceso con características de autosimilaridad, procedemos entonces a la verificación del tipo de autosimilaridad de la serie en estudio. Verificando cada una de las definiciones dadas, desde 2.7 hasta 2.9, teniendo en cuenta que no estamos ante una serie autosimilar determinística, ya que el comportamiento observado en la Figura 1, muestra que el comportamiento de la serie de tiempo es estocástica.

Tabla 1. Estadísticas Descriptivas de los Procesos Agregados.

Grupos (m)	Datos	Var(x(m))	% Decrec Var((x(m))	(1/m)	% Decrec (1/m)
2	1575	503,24	--	0,50	--
5	630	407,35	19,05	0,20	60,00
10	315	286,04	29,78	0,10	50,00
20	157	195,93	31,50	0,05	50,00
60	52	119,97	38,77	0,02	66,67

Autosimilaridad de Segundo Orden:

En este caso, se tiene que verificar el cumplimiento de la Ecuación (2), en un primer paso se deberá estimar el parámetro β , y luego en función de este valor se estimará el parámetro de Hurst (H). Otra definición que debe cumplirse de forma conjunta con (2.7) es la siguiente:

La Autocorrelación del proceso agregado debe ser igual a la autocorrelación de la serie original (de retardo k).

$$R[x^m, k] = R[x, k] \tag{Ec6}$$

En la literatura especializada, referida a las series autosimilares, existen varios métodos que sirven para la estimación del parámetro de Hurst, entre los que se puede mencionar la Gráfica R/S, el Periodograma y el método de la Gráfica de la Varianza. En este trabajo se utilizó este último, pues es de fácil aplicación y sencilla comprensión para el lector. El cual consiste en graficar $\text{Log}(\text{Var}(x^m))$ Vs $\text{Log}(m)$. Este gráfico se genera a partir de una serie de datos $x(t)$ para distintos valores de m . Yan, (2009), afirma que la técnica del diagrama de Varianza es uno de los más utilizados para la estimación del Parámetro de Hurst. Dado que en este trabajo se generaron cinco procesos agregados descritos anteriormente, el resultado es una línea recta de regresión cuya pendiente es $-\beta$, quedando el gráfico como se muestra en la Figura. 3.

En este caso se puede observar que la pendiente es de

$$\beta = -0.43$$

En consecuencia el parámetro de Hurst (H) será:

$$H = 1 - \left(\frac{\beta}{2}\right) \quad H = 0.785 \tag{Ec7}$$

Como se puede observar en la Tabla 2, no se cumple la condición (2.3) para ninguno de los procesos agregados. Se puede inferir que la serie originalmente establecida, no es exactamente autosimilar de segundo orden.

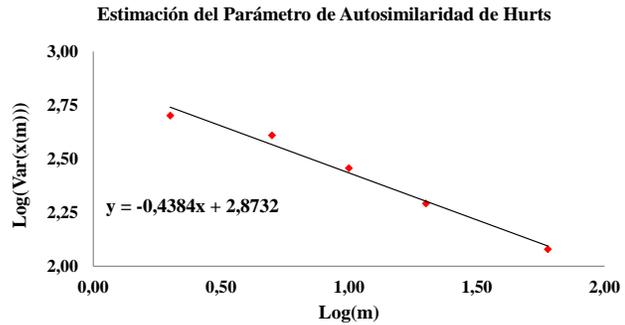


Fig. 3.- Estimación del Parámetro de Autosimilitud de Hurst.

Tabla 2. Cálculos para determinar Autosimilitud Exacta de Segundo Orden

M	β	Var(X^m)	Var(X)	$\frac{Var(X^m)}{m^\beta}$
2,00	0,44	503,24	613,86	371,47
5,00		407,35		201,29
10,00		286,04		104,33
20,00		195,93		52,75
60,00		119,97		19,96

Autosimilaridad Asintótica de segundo orden.

Ahora para verificar que se cumple la definición (2.8), se realizará el estudio de los gráficos de autocorrelación, tanto de la serie original como la de cada uno de los procesos agregados. En las figuras 5a-5d, se puede observar que las autocorrelaciones de los diferentes procesos agregados no tienden a parecerse a la autocorrelación de la serie original. Por tanto, dado que no se cumple definición (2.8) y, en consecuencia, se puede concluir que la serie de tiempo no presenta un comportamiento exactamente autosimilar de segundo orden. Ahora, falta verificar, si la serie de tiempo es de Dependencia de Largo Rango.

La Fig. 6 muestra la distribución de la función de autocorrelación de la serie de tiempo $X(t)$ a distintas granularidades. Adicionalmente, esta función de autocorrelación es comparada con el comportamiento de la función exponencial, que en este caso en particular, es (e^{-x}). Es conveniente resaltar que para las distintas granularidades que se propusieron en este estudio, se puede observar en la figura mencionada que en todos los casos, la función de autocorrelación decae a un ritmo más lento que el de la exponencial considerada. Por lo que se puede concluir que existe evidencia que indica que la serie original $X(t)$: Número de solicitudes en el intervalo de tiempo $(t - 1, t)$ tiene características de autosimilaridad con Dependencia de Largo Rango.

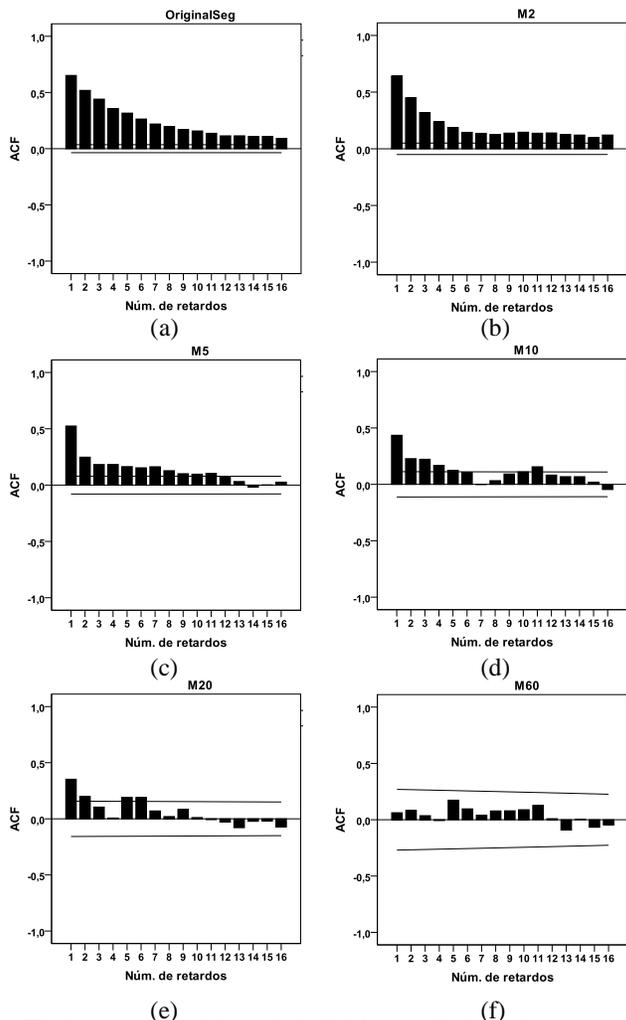


Fig. 2.- Autocorrelación. (a) Serie Original; (b) Serie m=2, (c) Serie m=5, (d) Serie m=10, (e) Serie m=20, (f) Serie m=60.

Luego de haber comprobado, de que la serie de tiempo, tiene características de autosimilaridad, con Dependencia de Largo Rango, se procederá ahora, a modelar la serie de tiempo, con una distribución autosimilar. En la literatura especializada, se hace mención a algunos modelos estadísticos de probabilidad, como series autosimilares, entre ellos podemos mencionar, las distribuciones Pareto, Log Normal, Media Normal, Weibull.

La Figura 7 muestra el Histograma de Frecuencias del Número de solicitudes por segundo, para su construcción se hizo necesario construir la distribución de frecuencias de la variable. Este Histograma mostrado en la Figura 7, proporciona una idea, de como puede ser la distribución de los datos en cuestión.

De las distribuciones mencionadas, la Distribución de Weibull, es la que gráficamente, mejor se ajusta a este conjunto de datos. Recordando que la una variable aleatoria X sigue una distribución de Weibull si su función de densidad esta

dada por la siguiente expresión:

$$f(x, \beta) = \begin{cases} \alpha \beta x^{\beta-1} e^{-\alpha x^\beta}, & x > 0 \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases}$$

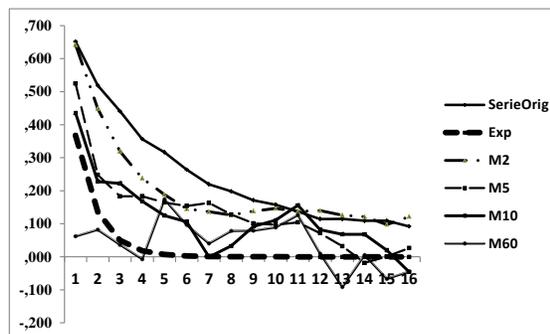


Fig 6, Comparación entre la distribución Exponencial y: la Función de

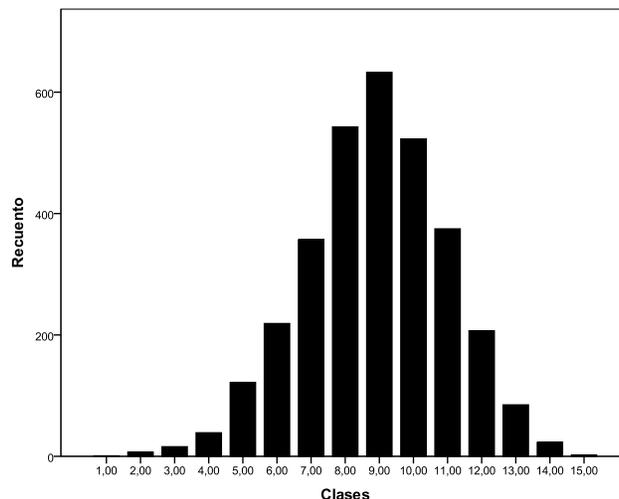


Fig. 7 Histograma de Frecuencias del Número de Solicitudes por segundo

Donde los parámetros de la distribución son α y β , que son parámetros de escala y de forma respectivamente. En un intento por simular la serie de tiempo $x(t)$, se procedió a realizar la estimación de los parámetros de la distribución de Weibull obteniéndose que $\alpha = 121, 51$; y $\beta = 4, 8$, con éstos, se generó una serie de tiempo por el mismo período del que se disponía en los datos originales. Ahora bien, en la Ttabla3, se muestran las estadísticas descriptivas de las tres series de datos, la serie original de datos, la serie con la distribución de Poisson, y la serie de datos con la distribución autosimilar Weibull, se puede ver que en la mayoría de los casos, existe una mayor similitud entre la serie de datos originales, con la serie de datos generadas por la distribución de Weibull.

La Figura 8 muestra la comparación del Número de Solicitudes por segundo, con la distribución autosimilar de Wei-

bull, y con el modelo tradicional de Poisson, se observa que gráficamente existe un mejor ajuste con la distribución de Weibull, que con la Distribución de Poisson, esto se puede deber, a que el modelo de autosimilaridad de Weibull, toma en cuenta en grado de asociación entre dos eventos consecutivos, que hasta los momentos no ha sido tomado en cuenta con la Distribución de Poisson.

Tabla 3 Estadísticas descriptivas entre la serie de datos original, serie de Poisson y la serie con la Distribución de Weibull.

Estadísticos	Original	Weibull	Poisson
Promedio	112,914	111,796	113,115
Mediana	113	112,385	113
Moda	110	109,33	111
Maximo	184	187,45	154
Mínimo	12	16,86	78
Rango	172	170,59	76
Asimetria	-0,1962	-0,2242	0,0726
Kurtosis	0,0047	-0,0753	0,0253
Varianza	613,6614	696,6265	113,2467

La Figura 8 muestra la comparación del Número de Solicitudes por segundo, con la distribución autosimilar de Weibull, y con el modelo tradicional de Poisson, se observa que gráficamente existe un mejor ajuste con la distribución de Weibull, que con la Distribución de Poisson, esto se puede deber, a que el modelo de autosimilaridad de Weibull, toma en cuenta en grado de asociación entre dos eventos consecutivos, que hasta los momentos no ha sido tomado en cuenta con la Distribución de Poisson.

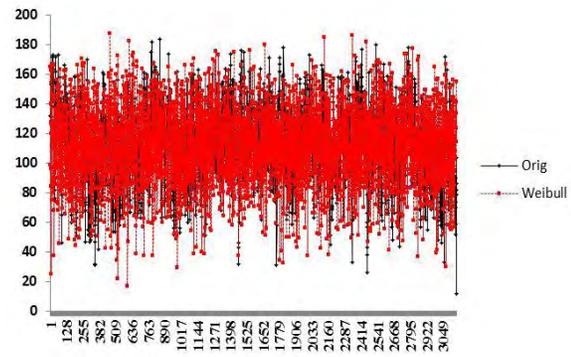
5 Conclusiones:

En este trabajo, se comprobó la hipótesis de que la serie de tiempo:

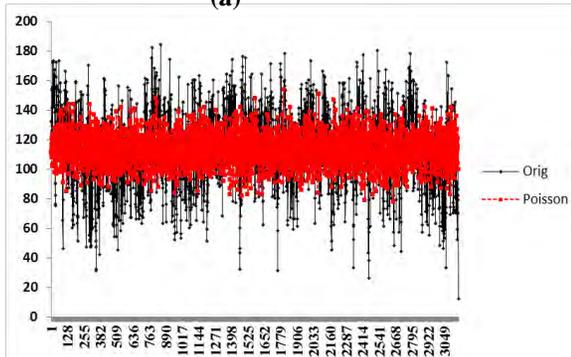
$x(t)$: Número de solicitudes que llegan en el intervalo de tiempo $(t - 1, t)$. Sigue una distribución autosimilar, más específicamente, Distribución Autosimilar con Dependencia de Largo Rango, puesto que, se pudo determinar que la varianza de las muestras de los procesos agregados de tamaño m , decrecen o tienden a cero de forma más lenta que el recíproco del tamaño del bloque. Y adicionalmente, se pudo demostrar que dentro de la autosimilaridad, esta serie se puede caracterizar como una de Dependencia de Largo Rango, puesto que la función de autocorrelación de la serie de los procesos agregados, decae a un ritmo inferior al de la exponencial. Esta conducta de las diversas autocorrelaciones se observa de forma más notoria, a medida que aumenta el tamaño de los procesos agregados. Una de las ventajas de trabajar con procesos o series autosimilares, es que para estimar algunas de sus medidas descriptivas, como la media, basta con calcularla a partir de un segmento de la serie y

ésta tiene que ser bastante similar a la media del total de la serie.

Este tipo de series autosimilares, tienen la ventaja de tomar en cuenta las estructuras de correlación, que no son consideradas por los modelos de tráfico tradicionales, aplicados a las redes modernas. Esta serie autosimilar tiene un parámetro de autosimilaridad de Hurst de $H = 0.78$. En una serie autosimilar, el parámetro de Hurst (H) determina el grado de autosimilaridad de la serie de datos. Mientras más cercano a 1 se encuentre el valor del parámetro, mayor será el grado de autosimilaridad. En el caso de que $(0.5 < H < 1)$ la serie de tiempo es catalogada como proceso persistente. Si $H = 0.5$ existe una dependencia de corto rango.



(a)



(b)

Fig. 8. Distribución del Número de Solicitudes por Segundo, (a) Serie Original y Distribución de Weibull, (b) Serie Original y Distribución de Poisson

En ese caso la autocorrelación entre un evento y el siguiente es estadísticamente cero. Cuando $(0 \leq H < 0.5)$ es un proceso antipersistente. Y si $H > 1$, se pierde la estacionariedad de la serie. Este es un supuesto importante en los procesos autosimilares.

Los datos de las series que se encuentran referidos al tráfico en redes, se adaptan muy bien cuando se modelan mediante procesos autosimilares, dado que estos capturan la autocorrelación existente entre los tiempos entre llegadas de eventos sucesivos.

Por otro lado, se pudo modelizar y simular la serie de tiempo $X(t)$, con el modelo estadístico de la distribución de Weibull, obteniéndose resultados satisfactorios, ya que, la simulación con la distribución de Weibull, se obtuvo, estadísticas descriptivas bastantes semejantes, a la de la serie original, mucho mejor, que las estadísticas arrojadas por el modelo de Poisson, que por lo general, es el modelo clásico que siempre se ha utilizado, para modelar este tipo de serie.

Una importante contribución de este trabajo de investigación es que pudo establecer un modelo estadístico, el cual permitió generar trazas sintéticas a partir de los datos estudiados, con lo que se puede concluir que el número de solicitudes a disco que ocurren en un intervalo de tiempo, se puede modelar y posteriormente simular, con la distribución autosimilar de Weibull, puesto se obtiene una serie de tiempo con estadísticas descriptivas más certeras que aquellas obtenidas con la Distribución de Poisson. Cabe destacar que la simulación con la Distribución de Weibull, simula mucho mejor variabilidad y la asimetría que como lo hace la Poisson, así como el rango y los valores extremos, y estas medidas son importantes en una serie de tiempo.

Referencias

- Alzate M, 2001, Introducción al Tráfico Autosimilar en Redes de Comunicaciones, Revista Ingeniería, Universidad Distrital, Vol. 6(2), pp. 6 – 17.
- Ganger GR, 1995, Generating Representative Synthetic Workloads. An Unsolved Problem, Proceedings of the Computer Measurement Group (CMG) Conference, December, pp. 1263-1269.
- González, O, Estudio del tráfico del nodo central de REDUNIV usando los métodos Whittle local y gráfico R/S, [Consultado: 28/02/2012]. Disponible en: <http://www.monografias.com/trabajos68/estudio-traffic-nodo-central-reduniv/estudio-traffic-nodo-central-reduniv2.shtml>
- Hsu WW, Smith AJ, Young HC, 2001, Characteristics of production database workloads and the TPC benchmarks, IBM SYSTEMS JOURNAL, Vol 40, Nro 3, Pp: 781-802.
- Monroy MAA, 2000, Introducción al tráfico autosimilar en redes de comunicaciones. Ingeniería, 6(2), 6-17.
- Kavalanekar SB, Worthington Q, Zhang V, Sharda, 2008, Characterization of Storage Workload Traces from Production Windows Servers, Workload Characterization IISWC, IEEE International Symposium on. ISBN: 978-1-4244-2778-9/08/2008. pp. 119–128.
- Lin Li Han-, -Lin Yang Chia, Wei Tseng Hung, 2008, Energy-Aware Flash Memory Management in Virtual Memory System, IEEE TRANSACTIONS ON VERY LARGE SCALE INTEGRATION (VLSI) SYSTEMS, VOL. 16, NO. 8, Pp: 952-964.
- Moreno JJ. Padilla V, Escobar A, 2007, Caracterización y Simulación del Tráfico de Redes LAN mediante el modelo MMPP, Revista de la Facultad de Ingeniería de Antioquia. Nro: 42. pp: 7-29.
- Riedi R, Crouse MS, Ribeiro VJ, Baraniuk RG, 1999, A multifractal wavelet model with application to network traffic, IEEE Transactions on Information Theory, Nro 45, Vol 4, Pp: 992-1018.
- Riedi R, Vehl J, 1997, Multifractal Properties of TCP Traffic: a Numerical Study, IEEE Transactions on Networking.
- Riska AE. Riedel, 2009, Evaluation of Disk-level Workloads at Different Time-scales, IEEE. 978-1-4244-5152-2/09. Pp 158-167.
- Roselli D, Lorch J, Anderson T, 2000, A Comparison of File System Workloads, Proceedings of the 2000 USENIX Annual Technical Conference, Pp. 41-54.
- (UBO 2011), [Consultado: 20/09/2011]. Disponible en: <http://filex.univ-brest.fr/get?k=EcZ8vSSRzMfInUa6pTYanW>, 2009, February). Revealing Self-similarity in NTFS File Operations. In poster paper, Proceedings of the 7th USENIX Conference on File and Storage Technologies, San Francisco, CA.
- Zhang J, Sivasubramaniam A, Franke H, Gautam N, Zhang Y, Nagar S, 2004, Synthesizing representative i/o workloads for tpch, In Proceedings of the 10th International Symposium on High Performance Computer Architecture (HPCA).

Quintero, Carlos: *Licenciado en Estadística. MSc en Modelado y Simulación de Sistemas. Profesor de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Los Andes.*

Borrero, Armando: *Ingeniero de Sistemas. Ph.D. en Informática. Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Los Andes. Correo electrónico: borrero@ula.ve*

Peña, Eloy: *Ingeniero de Sistemas. MSc en Estadística Aplicada. Profesor de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Los Andes. Correo electrónico: eloy@ula.ve*

Capítulo 113

Química verde en la síntesis de complejos $M(\text{acac})_3$ y $M(\text{acac})_2$, donde $M = \text{Cr(III)}, \text{Mn(III)}, \text{Fe(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(II)}, \text{Co(III)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$ Y Sm(III) y $\text{acac} = \text{ACETILACETONATO}$

García Molina, Luis Osvaldo^{1*}; Contreras, Ricardo¹; Cardozo Villalba, Eduardo José¹; López-Rivera, Santos Adán².

¹Laboratorio de Organometálicos. Departamento de Química, ²Laboratorio de Física Aplicada. Departamento de Física. Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.

*valjt@gmail.com

Resumen

Utilizando metodologías de la Química verde (QV), se sintetizaron complejos tipo Δ, A -tris(acetilacetato- $\kappa^2 O, O'$) $M(\text{III})$, $M(\text{acac})_3$, con $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ y Sm , y tipo bis(acetilacetato- $\kappa^2 O, O'$) $M(\text{II})$, $M(\text{acac})_2$, con $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$. Se utilizaron reacciones mecanoquímicas o vía microondas, que permiten condiciones suaves, tiempos de reacción cortos, alto rendimiento y óptimos parámetros de QV, especialmente para $\text{Fe}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Cu}(\text{acac})_2$, con máximos de la zona verde (GSAI) del 80 %. Los compuestos fueron caracterizados mediante análisis elemental y técnicas espectroscópicas: absorción electrónica (UV/Vis), vibracional infrarroja (FTIR), fotoluminiscencia y cálculos químicos computacionales. En los espectros de FTIR se observaron las bandas esperadas para el acetilacetato bidentado enlazado tipo $-\kappa^2 O, O'$, mientras que en los espectros de absorción electrónica se observaron todas las transiciones electrónicas tipo $d \rightarrow d$, bandas de transferencias de carga (MLTC) y transiciones intraligando $L \rightarrow L^*$, reportadas para este tipo de compuestos. En la fotoluminiscencia, que se estudió utilizando un láser de 445 nm y otro de 532 nm, se observaron bandas atribuidas a las transiciones electrónicas de los iones divalentes y trivalentes, encontrando mayor fotoluminiscencia en los complejos $\text{Ni}(\text{acac})_2$ y $\text{Sm}(\text{acac})_3$. El cálculo computacional permitió obtener algunos parámetros estructurales y químicos globales congruentes con cada compuesto. Los resultados predicen que $\text{Sm}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ y $\text{Fe}(\text{acac})_2$ son los complejos más suaves dentro de la serie en estudio, lo que se traduce en una mayor reactividad.

ISBN: 978-980-11-1858-9



9 789801 118589

1 Introducción

Las β -dicetonas, y especialmente la acetilcetona (acacH) y el acetilacetato (acac⁻), constituyen un grupo de proliferos con alta versatilidad, muy estudiados en la química de coordinación. En tal sentido, los compuestos complejos de metales de transición y organometálicos tipo Δ, Λ -tris(acetilacetato- κ^2O, O')M(III), M(acac)₃, (Figura 1) y tipo bis(acetilacetato- κ^2O, O')M(II), M(acac)₂, se conocen desde mediados del siglo XX (Cotton F., 1966). Los complejos que tienen en su estructura ligandos tipo β -dicetonas, poseen excelentes propiedades ópticas (Binne-mans K., 2005), eléctricas y magnéticas (Wang Y. y col., 2006) y han sido objeto de estudios que cubren desde aspectos sintéticos (Muñoz-García A. y col., 2015), cinéticos y termodinámicos (Radoń M. y col., 2009), hasta temas estructurales (Massue J. y col., 2005). Adicionalmente, se están evaluando sus propiedades en el área de los nuevos materiales, especialmente en el campo de las propiedades foto- y electro-luminiscentes, con miras a futuras aplicaciones como dopantes en dispositivos electroluminiscentes, en la fabricación de materiales ópticos para fotoceldas, y en baterías de flujo por oxidorreducción (Suttill J. y col., 2015), entre otras aplicaciones (Meshkova S., 2000). Los complejos con acetilacetato también están siendo utilizados en la química supramolecular (Sokolow J.D. y col., 2012), y como catalizadores en reacciones de hidrogenación, isomerización, oligomerización, polimerización, y otras reacciones catalíticas (Li K. y col., 1981). Así mismo, se han reportado su aplicación de complejos metal-acetilacetato en el área de la nanotecnología y, por ejemplo, se ha encapsulado Cu(acac)₂ en nanotubos de carbono (Cambré S. y col., 2009). En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de complejos tipo Δ, Λ -tris(acetilacetato- κ^2O, O')M(III) con M = Cr, Mn, Fe, Co y Sm, y tipo bis(acetilacetato- κ^2O, O')M(II), con, Fe, Co, Ni, Cu, siguiendo metodologías de la QV, y estudiando, adicionalmente, la fotoluminiscencia de estos materiales, así como varios parámetros derivados de la química computacional, tales como las entalpías de formación, las estructuras de mínima energía, las superficies HOMO y LUMO y los indicadores globales de reactividad: electronegatividad absoluta (X_{abs}), dureza absoluta (η), índice de electrofilicidad (ω) y suavidad global (S).

2 Materiales y Métodos

Reactivos

Todos los reactivos y solventes fueron obtenidos de Aldrich, BDH Laboratoryreagents, Fisher Scientific, Merck, Riedel-de Haën, y StremChemical, y fueron utilizados directamente.

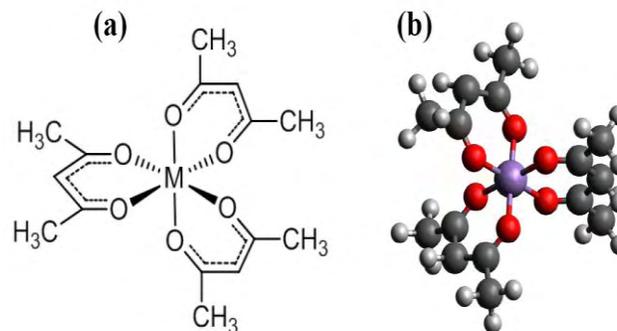


Figura 1. (a) Estructura de Lewis de un compuesto tipo Δ, Λ -tris(acetilacetato- κ^2O, O')M(III) con M = Cr, Mn, Fe, Co y Sm (b) Estructura de mínima energía con M(III) = Mn, optimizada empleando AVOGADRO (Mn = Violeta, O = Rojo, C = Negro, H = Gris)

Equipos

La síntesis vía microondas se llevó a cabo utilizando un microondas Hoover, modelo HVMO-1704, de 700 W de potencia. El análisis elemental se realizó en un equipo modelo Fisons EA 1108. Los espectros de absorción electrónica se realizaron en un espectrofotómetro marca SHIMADZU UV modelo mini 1240 (190 nm – 1000 nm en solución de CH₂Cl₂, EtOH o CH₃CN). Los espectros IR-TF se realizaron en un equipo Perkin Elmer modelo Frontier RX1, en pastillas de KBr (1% p/p), (400 cm⁻¹ – 4.000 cm⁻¹). Los espectros de fotoluminiscencia en sólido se obtuvieron con un espectrofotómetro MONOSPEK 1000, en la región del visible (380 nm – 800 nm), usando como fuente de excitación un láser SPECTRA – PHYSIC modelo 375 Dye Laser (532 nm) y un láser SPECTRA – PHYSIC modelo 733 Dye Laser (445 nm). Los cálculos computacionales se realizaron con el software Wavefunction Spartan'14 para Microsoft Windows y la interfaz de cálculo MOPAC 2012 bajo ambiente Linux, y utilizando GABEDIT o AVOGADRO para el modelaje molecular y la visualización.

3 Sección Experimental

Síntesis de los complejos bis(acetilacetato- κ^2O, O')M(II) y Δ, Λ -tris(acetilacetato- κ^2O, O')M(III)

Síntesis vía microondas, por reacción directa de los reactivos

Bis(acetilacetato- κ^2O, O')M(II) (M = cobre, cobalto, níquel, hierro): Una muestra de 2,5 mmol de la correspondiente sal metálica (CuCl₂, Co(CH₃COO)₂, NiCl₂·6H₂O, FeSO₄·7H₂O), se mezcló en un tubo de ensayo con 0,6 mL (5,5 mmol) de acetilacetona y 0,1 mL de NH₃ 2 N. En cada caso, la mezcla fue irradiada con la potencia optimizada, usando pulsos de 30 s. Finalizada la reacción, se obtuvieron sólidos cristalinos que se lavaron con agua, se filtraron y se secaron por succión. En cada caso se determinó el rendimiento, el punto de fusión, y se caracterizó mediante análisis

sis elemental, espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis), infrarrojo (FT-IR) y fotolumiscencia, resumiendo los datos en la Tabla 1.

Nota: durante el procedimiento de síntesis, las sales metálicas $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, fueron tratadas con 0,1 mL de CH_2O , para evitar la oxidación del ion metálico central.

Δ, Δ -tris(acetilacetonato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$) $M(\text{III})$ ($M = \text{cobalto, cromo, manganeso, samario}$): Una muestra de 2,5 mmol de la correspondiente sal metálica (CoCO_3 , $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COOH})_3$, MnCl_2 , $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COOH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) se llevó a un tubo de ensayo con 0,9 mL (8,5 mmol) de acetilacetona y 0,1 mL de NaOH 2 N. En cada caso, la mezcla fue irradiada con la potencia optimizada, usando pulsos de 30 s. Finalizada la reacción se obtuvieron sólidos cristalinos, que se lavaron con agua, se filtraron y se secaron por succión. En cada caso se determinó el rendimiento, el punto de fusión, y se caracterizó mediante análisis elemental, espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis), infrarrojo (FT-IR) y fotolumiscencia, resumiendo los datos en la Tabla 1.

Nota: Para obtener el Co^{3+} en el $\text{Co}(\text{acac})_3$, se utilizó 1 mL de H_2O_2 (10 %), como agente oxidante, y en el caso del $\text{Mn}(\text{acac})_3$ se utilizó 0,2 mL de KMnO_4 1 N.

Síntesis vía microondas, usando alúmina básica como soporte

Bis(acetilacetonato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$) $M(\text{II})$ ($M = \text{cobre, cobalto, hierro}$): 1,00 g de alúmina básica se impregnó con 0,6 mL (5,5 mmol) de acetilacetona. Por otra parte, se disolvieron 2,5 mmol de la correspondiente sal metálica (CuCl_2 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en 2 mL de CH_3OH , a lo que se añadió 1,00 g alúmina básica y se evaporó el solvente; quedando adsorbidos ambos reactantes sobre el soporte. Luego, se mezclaron ambos sólidos y fueron irradiados con la potencia optimizada, usando pulsos de 30 s. Finalizada la reacción, se obtuvieron sólidos adsorbidos que se extrajeron con solvente orgánico, removido mediante presión reducida en un rotaevaporador. Se determinó el rendimiento de los sólidos cristalinos recuperados, el punto de fusión, y se caracterizó mediante análisis elemental, espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis), infrarrojo (FT-IR) y fotolumiscencia, resumiendo los datos en la Tabla 1.

Nota: En el caso del $\text{Co}(\text{acac})_2$ y $\text{Fe}(\text{acac})_2$ la sal metálica fue tratada con 0,1 mL de CH_2O (para evitar la oxidación del ion metálico central).

Δ, Δ -tris(acetilacetonato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$) $M(\text{III})$ ($M = \text{cobalto, hierro, cromo}$): 1,00 g de alúmina básica se impregnó 0,6 mL (5,5 mmol) de acetilacetona. Por otra parte, se disolvieron 2,5

mmol de la correspondiente sal metálica (CoCO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COOH})_3$ en 2 mL de CH_3OH , se añadió 1,00 g alúmina básica como soporte, y se evaporó el solvente; quedando adsorbidos ambos reactantes sobre el soporte. Luego, se mezclaron ambos sólidos y fueron irradiados con la potencia optimizada, usando pulsos de 30 s. Finalizada la reacción, se obtuvieron sólidos adsorbidos en el soporte, que se extrajeron con solvente orgánico, removido utilizando un rotaevaporador. Se determinó el rendimiento de los productos cristalinos recuperados y el punto de fusión, y se caracterizó mediante análisis elemental, espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis), infrarrojo (FT-IR) y fotolumiscencia, resumiendo los datos en la Tabla 1.

Nota: En el $\text{Co}(\text{acac})_3$, para la oxidación del centro metálico, el producto fue tratado con 1 mL de H_2O_2 (10 %), como agente oxidante.

Síntesis mecanoquímica

Bis(acetilacetonato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$) $M(\text{II})$ ($M = \text{cobre, cobalto, níquel, hierro}$): A 2,5 mmol de la correspondiente sal metálica (CuCl_2 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), se aplicó intensivamente una molienda en un mortero de ágata, añadiendo lentamente 0,6 mL (5,5 mmol) de acetilacetona y 0,1 mL de NH_3 2 N durante 10 minutos. Finalizada la reacción, se obtuvieron sólidos cristalinos coloreados, que se lavaron con agua, se filtraron y se secaron por succión. En cada caso, se determinó el rendimiento, el punto de fusión, y se caracterizó mediante espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis), infrarrojo (FT-IR) y fotolumiscencia, resumiendo los datos en la Tabla 1.

Nota: Las sales metálicas $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, fueron tratadas con 0,1 mL de CH_2O , para evitar la oxidación del ion metálico central.

Δ, Δ -tris(acetilacetonato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$) $M(\text{III})$ ($M = \text{cobalto, cromo, manganeso, samario}$): A 2,5 mmol de la correspondiente sal metálica (CoCO_3 , $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COOH})_3$, MnCl_2 , $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COOH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), se aplicó intensivamente una molienda en un mortero de ágata, añadiendo lentamente 0,9 mL (5,5 mmol) de acetilacetona y 0,1 mL de NaOH 2N, durante 10 minutos. Finalizada la reacción, se obtuvieron sólidos cristalinos coloreados, que se lavaron con agua, se filtraron y se secaron por succión. En cada caso, se determinó el rendimiento, el punto de fusión, y se caracterizó mediante análisis elemental, espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis), infrarrojo (FT-IR) y fotolumiscencia, resumiendo los datos en la Tabla 1.

Nota: Para obtener el Co^{3+} en el $\text{Co}(\text{acac})_3$, se utilizó 1 mL de H_2O_2 (10 %), como agente oxidante, y en el caso del $\text{Mn}(\text{acac})_3$ se utilizaron 0,2 mL de KMnO_4 1 N.

Tabla 1. Algunas propiedades seleccionadas para los compuestos sintetizados: Porcentaje de rendimiento, condiciones de reacción, parámetros de ajuste

con la QV, color y punto de fusión.

	Compuesto	Rendimiento (%)	Condiciones de reacción	Parámetros QV	Color	Análisis Elemental (%)	Punto de Fusión (°C)
Síntesis vía microondas por reacción directa de los reactivos:	Cu(acac) ₂	74,60	t = 5 min W = 420W	FA=1,36 IM=2,23 EA=82,68 UA=44,92	Azul	Calculado: C 45,54; H 6,12 Observado: C 45,72; H 6,21	279,8 - 281,1
	Co(acac) ₂	75,90	t = 4,5min W = 350W	FA=0,69 IM=1,73 EA=85,96 UA=57,87	Violeta	Calculado: C 43,35; H 6,22 Observado: C 43,57; H 6,31	164,7 - 166,2
	Co(acac) ₃	93,40	t = 3,5min W = 350W	FA=0,86 IM=1,98 EA=98,67 UA=50,47	Verde	Calculado: C 49,86; H 5,86 Observado: C 50,23; H 5,97	212,0 - 213,1
	Ni(acac) ₂	93,10	t = 5,5min W = 350W	FA=0,85 IM=1,91 EA=76,06 UA=52,24	Turquesa	Calculado: C 46,39; H 6,23 Observado: C 46,74; H 6,41	229,5 - 230,8
	Fe(acac) ₂	17,90	t = 1,5min W = 280W	FA=7,46 IM=8,04 EA=76,05 UA=13,4	Rojo	Calculado: C 46,90; H 6,30 Observado: C 47,25; H 6,46	174,2 - 174,8
	Cr(acac) ₃	90,00	t = 4,5min W = 420W	FA=2,02 IM=3,03 EA=89,73 UA=71,26	Violeta	Calculado: C 51,58; H 6,06 Observado: C 51,82; H 6,24	211,1 - 212,0
	Mn(acac) ₃	27,30	t = 4,5min W = 350W	*	Marrón oscuro	Calculado: C 51,15; H 6,01 Observado: C 51,73; H 6,28	154,5**
	Sm(acac) ₃ .3H ₂ O	13,40	t = 4,5min W = 420W	*	Marrón claro	Calculado: C 35,91; H 5,42 Observado: C 36,36; H 5,65	187,0 - 187,5
Síntesis vía microondas usando soporte:	Cu(acac) ₂	98,70	t = 3,5 min W = 490W	FA=3,44 IM=1,37 EA=82,68 UA=72,84	Azul	Calculado: C 45,54; H 6,12 Observado: C 45,72; H 6,21	279,8 - 281,1
	Co(acac) ₂	68,70	t = 4min W = 420W	FA=5,30 IM=1,80 EA=85,96 UA=55,68	Violeta	Calculado: C 43,35; H 6,22 Observado: C 43,57; H 6,31	164,7 - 166,2
	Co(acac) ₃	93,40	t = 4min W = 420W	FA=3,07 IM=1,78 EA=98,67 UA=56,27	Verde	Calculado: C 49,86; H 5,86 Observado: C 50,23; H 5,97	212,0 - 213,1
	Fe(acac) ₂	17,90	t = 1,5min W = 280W	FA=7,46 IM=8,04 EA=76,05 UA=13,4	Rojo	Calculado: C 46,90; H 6,30 Observado: C 47,25; H 6,46	174,2 - 174,8
	Fe(acac) ₃	90,00	t = 4min W = 210W	FA=3,35 IM=1,83 EA=83,28 UA=54,58	Ladrillo	Calculado: C 51,01; H 5,99 Observado: C 51,33; H 6,17	182,2 - 182,5
	Cr(acac) ₃	75,00	t = 4,5min W = 420W	FA=2,02 IM=3,03 EA=89,73 UA=71,26	Violeta	Calculado: C 51,58; H 6,06 Observado: C 51,82; H 6,24	211,1 - 212,0
Síntesis vía mecano química:	Cu(acac) ₂	56,20	t = 10 min	FA=2,84 IM=3,71 EA=82,68 UA=67,64	Azul	Calculado: C 45,54; H 6,12 Observado: C 45,72; H 6,21	279,8 - 281,1
	Co(acac) ₃	52,30	t = 10min	FA=3,07 IM=2,87 EA=85,96 UA=58,84	Verde	Calculado: C 49,86; H 5,86 Observado: C 50,23; H 5,97	212,0 - 213,1
	Fe(acac) ₂	26,30	t = 10min	FA=4,11 IM=7,68 EA=76,05 UA=43,33	Rojo	Calculado: C 46,90; H 6,30 Observado: C 47,25; H 6,46	174,2 - 174,8
	Fe(acac) ₃	67,10	t = 10min	FA=1,85 IM=2,43 EA=83,28 UA=64,75	Ladrillo	Calculado: C 51,01; H 5,99 Observado: C 51,33; H 6,17	182,2 - 182,5
	Cr(acac) ₃	53,70	t = 10min	FA=2,36 IM=3,80 EA=89,73 UA=65,42	Violeta	Calculado: C 51,58; H 6,06 Observado: C 51,82; H 6,24	211,1 - 212,0
	Mn(acac) ₃	24,50	t = 10min	FA=3,21 IM=5,28 EA=98,67 UA=36,27	Marrón oscuro	Calculado: C 51,15; H 6,01 Observado: C 51,73; H 6,28	154,5**
	Sm(acac) ₃ .3H ₂ O	18,90	t = 10min	FA=6,78 IM=8,93 EA=80,13 UA=19,63	Marrón claro	Calculado: C 35,91; H 5,42 Observado: C 36,36; H 5,65	187,0 - 187,5

t = tiempo de irradiación/ molienda, W = potencia. Factor ambiental (FA), intensidad de masa (IM), economía atómica (EA), utilización atómica (UA).
(*) No pudo calcularse debido a que la cristalización tardó un tiempo prolongado. (**) Descompone

Evaluación del grado de ajuste de los métodos de síntesis propuestos a los principios de la QV.

Los protocolos óptimos de síntesis se evaluaron usando la "Estrella verde (EV)", una medida semicuantitativa que utiliza los principios de la QV para evaluar el grado en el cual la metodología planteada fue amigable (o inocua) con el medioambiente (Ribeiro M. y col., 2010). La EV es un gráfico que se construye atribuyendo las puntuaciones de 1, 2 o 3 (el valor máximo de amigabilidad es igual a 3), parametrizando sobre la base de las propiedades y características obtenidas para cada producto de reacción, y tomando en cuenta los riesgos para la salud humana o para el medioambiente asociados a todas las sustancias involucradas (Ribeiro M. y col., 2011). La evaluación comenzó por estudiar el protocolo del experimento para obtener información sobre: 1) reactivos estequiométricos en exceso, 2) la naturaleza y características de las sustancias involucradas (materias primas, productos, subproductos, disolventes y otras sustan-

cias auxiliares como catalizadores, disolventes, agentes de separación, precipitación, otros), 3) los riesgos para la salud humana y para el medioambiente que implican las sustancias involucradas, y 4) las condiciones de síntesis. En ciertos casos, la comparación visual de las estrellas puede dificultar la evaluación cualitativa, por esta razón, se calculó adicionalmente el porcentaje de área verde de la estrella con relación a la estrella verde de área máxima. El índice del área verde de la estrella varía desde 0 %, valor en el cual no existe concordancia con los principios de la QV, hasta 100 %, que representa el máximo porcentaje de inocuidad con el medioambiente. (Ribeiro M. y col., 2010).

Adicionalmente, para la evaluación del alcance y la validez de la EV, se utilizó un método cuantitativo con las medidas de masa y energía, recurriendo a expresiones matemáticas, que toman en consideración rendimientos de reacción y otros parámetros relacionados tales como: factor ambiental (FA) = (masa de reactivos)/(masa de productos); intensidad de masa (IM) = (masa total de los reactivos)/(masa total de los productos); economía atómica (EA) = (masa molecular

del producto)/(suma de la masa molar de todos los reactivos estequiométricos); utilización atómica(UA) = (masa del producto)/(suma de la masa de todas las sustancias producidas) (Ribeiro y col.,2011).

4Análisis de Resultados

Rendimientos de la reacción vía microondas

En general, los procedimientos de síntesis vía microondas proporcionan rendimientos superiores o equivalentes (ver Tabla 1), en comparación con los métodos convencionales reportados en la literatura (Moeller, T., 1957; Shalaby M. y col., 2013; Dopke J. y col., 2014). En todos los casos, los tiempos de reacción son mucho más cortos, pasando de horas a minutos.

Rendimientos de reacción vía mecanoquímica

La síntesis mecanoquímica mostró, en todos los casos, rendimientos inferiores (ver Tabla 1), comparados con los métodos tradicionales reportados en la literatura (Moeller 1957, Shalaby y col., 2013 Dopke y col., 2014); sin embargo, llama la atención que los tiempos de reacción por esta vía son notablemente más cortos. En todos los casos, luego de la molienda de los reactivos, se observó un cambio de color indicativo del progreso de la reacción. El exceso estequiométrico de acetilacetona añadido a la mezcla de reacción, ofrece movilidad a las moléculas, garantizando una mayor conversión (Garnovskii y col., 1999).

Evaluación del grado de ajuste de los métodos de síntesis propuestos a los principios de la QV.

Sobre la base de los datos obtenidos en la síntesis de los diversos compuestos, en las cuales se utilizaron condiciones estequiométricas o muy próximas a ellas, se calcularon las medidas de masa y energía que se exponen en la Tabla 1. Los resultados indican que el factor ambiental (FA) aumentó, y la intensidad de masa (IM) disminuyó, cuando se encuentran mejores rendimientos de reacción, en virtud de que la cantidad de desechos disminuyó. El hecho de que el FA sea tan alto en las reacciones usando alúmina básica, se debe a que esta sustancia fue utilizada como “soporte” en la reacción. Por otra parte, la utilización atómica (UA) aumentó, al reducir el exceso de acetilacetona, que no es necesario en las reacciones soportadas sobre alúmina básica, con lo cual aumentó la cantidad de átomos de los reactivos en el producto deseado.

A partir del análisis de resultados, derivado de la construcción de las Estrellas verdes (EV) (Ribeiro, M.y col., 2014), utilizado como método de evaluación de la inocuidad de los protocolos propuestos para la síntesis de los tris y bis-acetilacetatos de los distintos metales de transición, se puede inferir que: 1) para los procedimientos en condiciones cercanas a la estequiométrica, el área de la EV aumentó

a medida que la puntuación del primer principio aumentó de 2 a 3 (hay menos exceso de acetilacetona en los residuos) y la puntuación del segundo principio aumentó de 1 a 2 (por la incorporación de un mayor número de átomos de los reactivos a los productos); 2) el gasto energético usando irradiación microondas es menor, en consecuencia, el sexto principio de la química verde presentó fortalezas en esta evaluación. Con respecto a los valores para el índice de área verde de la estrella ($GSAI$, por sus siglas en inglés), los resultados confirmaron que el máximo de la zona verde en las estrellas presentadas es $GSAI = 80 \%$, para la síntesis promovida por irradiación microondas del $Fe(acac)_2$, $Fe(acac)_3$ y $Cu(acac)_2$ (Figura 2), usando alúmina básica como soporte; lo que sugirió buen acercamiento a los principios de la química verde cuando se utiliza un soporte en las reacciones. La EV obtenida en cada uno de estos casos presenta una superficie mayor que la de los otros complejos, debido a que el parámetro “uso de materia prima renovable”, aumenta considerablemente con el uso de la alúmina básica como soporte pues merece la pena resaltar la posibilidad de su reutilización en varias reacciones consecutivas, una vez usado. Adicionalmente, las condiciones fueron suaves, amigables con el medioambiente, sin subproductos (excluyendo agua); por tanto, las áreas de varios principios aumentaron. No obstante, de acuerdo a esta inspección, las otras metodologías de síntesis “libres de solvente”, también mostraron un importante ajuste a los principios de la QV.

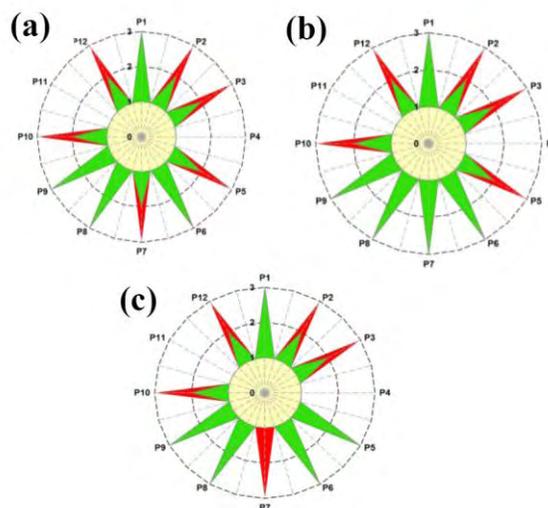


Figura 2: Estrellas verdes correspondientes a la síntesis vía microondas soportada en alúmina de: (a) $Fe(acac)_2$, (b) $Fe(acac)_3$ y (c) $Cu(acac)_2$. Los resultados confirman que el máximo de la zona verde $GSAI$ es del 80 %.

Caracterización:

Espectroscopia de absorción electrónica

Los datos espectrales para los acetilacetatos estudiados en la región del ultravioleta y visible (190 nm – 1100 nm) se listan en la Sección Experimental. Los complejos de me-

tales de transición divalentes y trivalentes presentaron, en la región entre 240 nm – 300 nm, bandas intensas permitidas por las reglas de selección, asignables a transiciones entre orbitales del ligando (bandas intraligando, $L \rightarrow L^*$) del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, mientras que, sobre los 300 nm – 350 nm, se pueden observar bandas metal-ligando transferencia de carga (MLTC) del tipo $d_\pi \rightarrow p_\pi$, esto es, transferencia de carga desde orbitales d (t_{2g}) del metal, con simetría adecuada (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}), hasta orbitales p de naturaleza anti-enlazante del ligando, mediante solapamiento lateral tipo π .

En la región entre 380 nm – 1000 nm se observaron bandas que, por su intensidad y correlación con las reglas de selección de espín y Laporte, se asignaron como transiciones tipo $d \rightarrow d$ que, en todos los casos, siguen en esquema de análisis de la teoría de campo cristalino (Figgis B. N., 2000), y se explican a continuación:

Para el complejo $\text{Cu}(\text{acac})_2$, de cobre(II), d^9 , en simetría C_{2v} en un ambiente plano-cuadrado, con término espectroscópico del ion libre 2D y término del estado basal del ion en la molécula 2A_1 , presenta tres transiciones permitidas por espín con la misma energía²¹ (triplemente degeneradas): $^2A_2 \leftarrow ^2A_1$, $^2B_1 \leftarrow ^2A_1$ y $^2B_2 \leftarrow ^2A_1$, (Contreras 2000), que corresponden a la absorción observada en 654 nm.

Para el compuesto $\text{Co}(\text{acac})_2$, de cobalto(II), d^7 , en simetría C_{2v} en un ambiente plano-cuadrado, con término espectroscópico del ion libre igual a 4F y término del estado basal del ion en la molécula 4A_2 , tiene permitidas dos transiciones por la regla de selección de espín: $^4B_1 \leftarrow ^4A_2$ y $^4B_2 \leftarrow ^4A_2$. La banda observada sobre los 518 nm se asignó a la transición $^4B_2 \leftarrow ^4A_2$, cuya inusual forma, a causa de la presencia de un hombro extendido hasta los 543 nm ha sido previamente reportada (Pietrzyk y col., 2011).

Para el compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$, de cobalto(III), d^6 , con término espectroscópico del ion libre igual a 5D y término del estado basal del ion en la molécula $^1A_{1g}$, le corresponden cuatro transiciones permitidas por la regla de selección de espín: $^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$, $^1T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$, $^1A_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$ y $^1E_g \leftarrow ^1A_{1g}$. Las bandas observadas sobre los 400 nm y 597 nm, se asignaron a las transiciones $^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$ y $^1T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$, respectivamente. El complejo $\text{Ni}(\text{acac})_2$, con un níquel(II), d^8 , en simetría C_{2v} en ambiente plano-cuadrado, con término espectroscópico del ion libre 3F y término del estado basal del ion en la molécula 3A_2 , las tres transiciones permitidas son $^3A_2 \leftarrow ^3A_2$, $^3B_1 \leftarrow ^3A_2$ y $^3B_2 \leftarrow ^3A_2$. La banda observada en 637 nm se asignó como $^3B_2 \leftarrow ^3A_2$.

Para el $\text{Fe}(\text{acac})_2$, de hierro(II), d^6 , en simetría C_{2v} en un ambiente plano-cuadrado, con término espectroscópico del ion libre igual a 5D y término del estado basal del ion en la molécula 5A_1 , tres transiciones se encuentran permitidas por la regla de selección de espín: $^5B_1 \leftarrow ^5A_1$, $^5B_2 \leftarrow ^5A_1$ y $^5E \leftarrow ^5A_1$. Las bandas observadas sobre los 423 nm y 532 nm se asignaron a las transiciones $^5B_1 \leftarrow ^5A_1$ y $^5B_2 \leftarrow ^5A_1$, respectivamente.

Para el complejo $\text{Fe}(\text{acac})_3$, de hierro(III), d^5 , en un ambiente octaédrico con término espectroscópico del ion libre 6S y término del estado basal del ion en la molécula $^2T_{2g}$,

están permitidas las transiciones $^2A_{2g} \leftarrow ^2T_{2g}$, $^2E_g \leftarrow ^2T_{2g}$ y $^2A_{1g} \leftarrow ^2T_{2g}$. Luego, la banda en torno a 433 nm se asignó a la transición $^2A_{1g} \leftarrow ^2T_{2g}$. Adicionalmente, las bandas sobre los 725 y 925 nm se corresponden con las transiciones $^2A_{2g} \leftarrow ^2T_{2g}$ y $^2E_g \leftarrow ^2T_{2g}$, respectivamente.

Para el compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$, de cromo(III), d^3 , en un ambiente octaédrico con término espectroscópico del ion libre igual a 4F y término del estado basal del ion en la molécula $^4A_{2g}$, le corresponden, por lo menos dos transiciones permitidas por la regla de selección de espín, que en orden de mayor a menor energía son: $^4T_{1g} \leftarrow ^4A_{2g}$ y $^4T_{2g} \leftarrow ^4A_{2g}$, responsables de las bandas sobre los 380 y 560 nm, respectivamente.

Para el $\text{Mn}(\text{acac})_3$ la señal sobre 550 nm se asignó a la transición $^5T_{2g} \leftarrow ^5E_g$, que es la única transición $d \rightarrow d$ permitida por espín en compuestos octaédricos de manganeso(III), d^5 , en un ambiente octaédrico.

Finalmente, en el espectro del $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la banda sobre los 305 nm se corresponde a una transición intraligando.

Espectroscopia infrarroja

Las bandas de absorción en el IR, observadas para este tipo de compuestos, se han listado en la *Sección Experimental* y se corresponden con las previamente reportadas para complejos metal-acetilacetato (Nakamoto 1997). El grupo de vibraciones observadas en la zona de 1600 - 1500 cm^{-1} y 700 - 400 cm^{-1} son sensibles a la naturaleza del centro metálico. Las dos bandas intensas que aparecen alrededor de los 1590 - 1510 cm^{-1} , se corresponden a las combinaciones de las vibraciones de estiramiento $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O} + \nu_{\text{as}}\text{C}=\text{C}$ (a mayor número de onda) y $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O} + \nu_{\text{s}}\text{C}=\text{C}$ (a menor número de onda), para los enlaces carbonílicos y olefínicos en el anillo quelato. Las bandas en 684 y 654 cm^{-1} en la serie de complejos, se atribuyen a la deformación del anillo quelato, con cierta probabilidad de combinación con las vibraciones de estiramiento metal-oxígeno en el sitio de coordinación $\text{M}-\text{O}$, ya que estos modos vibracionales originan bandas en la zona desde los 595 a 450 cm^{-1} . Sobre la base del carácter pseudoaromático del anillo quelato, la vibración de estiramiento $\nu(\text{C}-\text{H})$ se ha asignado alrededor de 3080 cm^{-1} . Por otra parte, los grupos metilo dan lugar a vibraciones de tensión $\nu\text{C}-\text{H}$ en la región de 2995 y 2965 cm^{-1} (antisimétricas) y 2920 cm^{-1} (simétricas). Las deformaciones $\delta\text{C}-\text{H}$ pueden observarse en la región de 1354 - 1405 cm^{-1} (simétricas) y 1426 - 1465 cm^{-1} (antisimétricas). Los modos de estiramiento $\nu\text{C}=\text{C}$ con combinación del modo de estiramiento $\nu\text{C}=\text{O}$ se asignaron como las bandas sobre los 937 - 929 cm^{-1} y 801 - 764 cm^{-1} , mientras que el modo $\nu\text{C}-\text{H}$ (en el plano) origina bandas en la zona 1279 - 1258 cm^{-1} . La banda de deformación del sistema olefínico en el anillo $\delta(\text{C}-\text{H})$ se observó en la zona comprendida entre 1200 - 1188 cm^{-1} , y el balanceo ρCH_3 puede observarse en la región de 1023 - 1015 cm^{-1} . Finalmente, las bandas sobre los

3420 cm⁻¹ se corresponden con los modos de estiramiento vO-H de las aguas de hidratación en el complejo de samario.

Tabla 2: Propiedades espectroscópicas de los compuestos sintetizados por las diferentes metodologías.

	Compuesto	Espectroscopía UV/Vis: λ _{max} (nm), ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Espectroscopia Infrarroja:ν(cm ⁻¹)	Fotoluminescencia (Å)
Síntesis vía microondas por reacción directa de los reactivos:	Cu(acac) ₂	247 (29400), 307 (49150), 654 (433)	3075d, 2964 - 2960d, 2927d, 1579f, 1527f, 1465f, 1364f, 1276f, 1190d, 1023m, 937m, 782m, 685 y 643m, 601m	
	Co(acac) ₂	228 (49400), 298 (19150), 518 (890)	3075d, 2989d, 2917d, 1580f, 1519f, 1464f, 1398f, 1261m, 1200m, 1020m, 930m, 768m, 673 y 613m, 569m	4650, 4840
	Co(acac) ₃	229 (39740), 281 (35885), 321 (27100), 400 (720), 597 (560)	3081d, 2997 - 2969d y 2921d, 1585f y 1512f, 1434f, 1374m, 1279m, 1192m, 1016m, 935m, 781 - 772m, 694 - 635m, 600m	7956
	Ni(acac) ₂	227 (21740), 268 (35180), 300 (49200), 637 (450)	3076d, 2988 - 2965d y 2920d, 1590f y 1515f, 1460f, 1405f, 1258m, 1197m, 1022m, 932m, 767m, 659m, 583m	5800, 6390
	Fe(acac) ₂	249 (37600), 296 (45450) 423 (160), 532 (220)	3076d, 2988 - 2965d y 2920d, 1590f y 1515f, 1460f, 1405f, 1258m, 1197m, 1022m, 932m, 767m, 659m, 583m	6690
	Cr(acac) ₃	255 (22240), 271 (24260), 333 (33060), 380 (420), 560 (89)	3083d, 2993 - 2964d, 2927d, 1580f, 1519f, 1429f, 1381f, 1277m, 1192m, 1015m, 932m, 774m, 680 y 658m, 594m	4300, 4690
	Mn(acac) ₃	230 (35020), 272 (38690), 318 (43420), 550 (100)	3077d, 2990 - 2961d, 2928d, 1588f y 1522f, 1429f, 1375f, 1278m, 1185m, 1017m, 920m, 802 - 775m, 685 y 654m, 559 - 550m	
	Sm(acac) ₃ .3H ₂ O	305 (38910)	3420f, 3078d, 2992 - 2960d, 2928d, 1611f, 1517f, 1466f, 1390f, 1266m, 1176m, 1018m, 921m, 776 - 753m, 685 y 643m, 601m	6680, 6735, 6790
Síntesis vía microondas usando alúmina básica como soporte:	Cu(acac) ₂	247 (29400), 307 (49150), 654 (433)	3072d, 2962 - 2961d, 2926d, 1576f, 1527f, 1465f, 1364f, 1276f, 1193d, 1024m, 937m, 784m, 685 y 646m, 602m	
	Co(acac) ₂	228 (49400), 298 (19150), 518 (890)	3077d, 2989d, 2919d, 1580f, 1520f, 1464f, 1399f, 1261m, 1202m, 1020m, 932m, 768m, 673 y 615m, 566m	4650, 4840
	Co(acac) ₃	229 (39740), 281 (35885), 321 (27100), 400 (720), 597 (560)	3083d, 2998 - 2973d y 2924d, 1588f y 1512f, 1436f, 1377m, 1279m, 1192m, 1019m, 935m, 781 - 776m, 694 - 635m, 600m	7956
	Fe(acac) ₂	249 (37600), 296 (45450) 423 (160), 532 (220)	3076d, 2983 - 2962d y 2920d, 1591f y 1517f, 1460f, 1402f, 1258m, 1194m, 1022m, 932m, 769m, 653m, 583m.	6690
	Fe(acac) ₃	234 (36800), 270 (46880) ,350 (16453), 433 (9983), 725 (136), 975 (189)	3075d, 2966 - 2961d, 2926d, 1573f, 1524f, 1437f, 1372f, 1273m, 1188m, 1023m, 926m, 803 - 772m, 663m, 560 - 546m.	4300, 4650, 4850
	Cr(acac) ₃	255 (22240), 271 (24260), 333 (33060), 380 (420), 560 (89)	3083d, 2992 - 2966d, 2924d, 1580f, 1517f, 1432f, 1386f, 1277m, 1195m, 1015m, 933m, 774m, 683 y 659m, 594m	4300, 4690
Síntesis vía mecanoquímica:	Cu(acac) ₂	247 (29400), 307 (49150), 654 (433)	3075d, 2964 - 2965d, 2929d, 1582f, 1527f, 1469f, 1366f, 1276f, 1192d, 1026m, 935m, 782m, 686 y 643m, 603m	
	Co(acac) ₃	229 (39740), 281 (35885), 321 (27100), 400 (720), 597 (560)	3083d, 2997 - 2969d y 2923d, 1585f y 1512f, 1438f, 1374m, 1276m, 1196m, 1016m, 934m, 781 - 773m, 696 - 635m, 602m	7956
	Fe(acac) ₂	249 (37600), 296 (45450), 423 (160), 532 (220)	3077d, 2988 - 2964d y 2922d, 1595f y 1517f, 1463f, 1407f, 1258m, 1199m, 1026m, 933m, 767m, 659m, 583m	6690
	Fe(acac) ₃	234 (36800), 270 (46880) ,350 (16453), 433 (9983), 725 (136), 975 (189)	3074d, 2963 - 2963d, 2929d, 1572f, 1521f, 1437f, 1376f, 1273m, 1188 m, 1023m, 925m, 801 - 773m, 662m, 563 - 546m	4300, 4650, 4850
	Cr(acac) ₃	255 (22240), 271 (24260), 333 (33060), 380 (420), 560 (89)	3083d, 2997 - 2961d, 2927d, 1582f, 1519f, 1426f, 1381f, 1273m, 1191m, 1019m, 936m, 774m, 683 y 659m, 594m	4300, 4690
	Mn(acac) ₃	230 (35020), 272 (38690), 318 (43420), 550 (100)	3079d, 2993 - 2966d, 2928d, 1587f y 1523f, 1432f, 1372f, 1278m, 1185m, 1017m, 920m, 806 - 771m, 683 y 657m, 559 - 552m	
	Sm(acac) ₃ .3H ₂ O	305 (38910)	3420f, 3083d, 2995 - 2962d, 2933d, 1612f, 1517f, 1462f, 1392f, 1263m, 1176m, 1019m, 921m, 780 - 750m, 683 y 641m, 601m	6680, 6735, 6790

Fotoluminescencia

Para todos los casos, se observaron bandas d←d de fotoluminescencia de baja intensidad, asociadas a las transiciones electrónicas de los iones divalentes y trivalentes, encontrando mayor intensidad en los complejos Ni(acac)₂ y Sm(acac)₃. Adicionalmente, la inspección de las superficies de los orbitales moleculares (Figura 3), permiten inferir el efecto luminiscente en estos compuestos y su relación con la brecha energética HOMO/LUMO (Solomon, E., 2006).

Luego de irradiar los compuestos con un láser azul (λ = 445 nm) tenemos que: En el espectro de emisión del Cr(acac)₃, se obtuvo un espectro de emisión consistente de dos bandas poco intensas alrededor de 430 nmy 469 nm, debido al de-

caimiento desde los estados excitados ⁴T_{1g} y ⁴T_{2g} al estado fundamental ⁴A_{2g}, esto es, ⁴T_{1g} → ⁴A_{2g} y ⁴T_{2g} → ⁴A_{2g}, respectivamente, característicos de iones Cr(III) en un ambiente octaédrico de simetría D₃. Mientras que, el Fe(acac)₃ mostró tres bandas alrededor 430 nm, 465 nm y 485 nm, que se asignaron como las bandas ²A_{2g} → ²T_{2g}, ²E_g → ²T_{2g} y ²A_{1g} → ²T_{2g} respectivamente, características de un ion de hierro(III) en un ambiente octaédrico de simetría D₃. En el espectro del Co(acac)₂, se observaron dos bandas sobre los 465 nmy sobre los 440 nm, asignables a las bandas ⁴B₁ → ⁴A₂ y ⁴B₂ → ⁴A₂, respectivamente, en un ambiente plano-cuadrado de simetría C_{2v}.

Por otra parte, luego de irradiar los compuestos con un láser verde (λ = 532 nm) tenemos que: En el espectro del Co(acac)₃ se encontró una banda alrededor de los 796 nm, que se asignó al decaimiento desde el estado excitado ¹T_{1g} al

estado fundamental $^1A_{1g}$, esto es, $^1T_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}$, del ion cobalto (III) en un ambiente octaédrico. Por otra parte, en el espectro del $\text{Fe}(\text{acac})_2$ se observó una banda sobre los 669 nm, asignable a la banda $^5B_1 \rightarrow ^5A_1$. El $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mostró dos bandas de emisión: una sobre los 580 nm y otra sobre los 639 nm asignables al decaimiento desde los estados excitados 3B_1 y 3B_2 hacia el estado fundamental 3A_2 ($^3B_1 \rightarrow ^3A_2$ y $^3B_2 \rightarrow ^3A_2$, respectivamente). El espectro del $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ expone tres bandas centradas sobre los 668 nm, 674 nm y 679 nm, que se asignaron a las transiciones $^6H_J \rightarrow ^4G_{5/2}$ (donde $J=7/2, 9/2$ y $11/2$, respectivamente) (Aboshyan-Sorghoa L. y col., 2012)

Cálculos químicos computacionales

Se realizó una serie de cálculos relacionados con la estructura molecular, así como las energías relativas de los orbitales moleculares, frecuencias de vibración y propiedades moleculares de interés, fueron calculados para la serie de acetilacetatos metálicos sintetizados, haciendo uso de la química computacional, utilizando el programa PC Spartan Plus¹⁴ y métodos semiempíricos PM7. El grupo puntual, para los compuestos bis-acetilacetatometal(II) ($\text{M}(\text{acac})_2$) es C_{2v} , con un eje principal C_2 , que pasa por el centro metá-

lico y es perpendicular al plano que contiene a los dos acetilacetatos. En el caso de los compuestos tris-acetilacetatometal(III) ($\text{M}(\text{acac})_3$), el grupo puntual es D_3 , con un eje principal C_3 que contiene al átomo metálico y pasa por los planos de las hélices que forman las acetilacetatos en el octaedro. Otros parámetros de importancia calculados para estos compuestos se presentan en la Tabla 3.

Los valores para la entalpía de formación revelan información acerca de la facilidad con la cual se rompen los enlaces en los reactivos y se forman nuevos enlaces en los productos. En este sentido, el orden del balance energético, en lo que respecta al calor de formación, sería el siguiente: $\text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{Fe}(\text{acac})_3 > \text{Co}(\text{acac})_3 > \text{Mn}(\text{acac})_3 > \text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{Fe}(\text{acac})_2 > \text{Ni}(\text{acac})_2 > \text{Cu}(\text{acac})_2 > \text{Co}(\text{acac})_2$. Como se puede apreciar, los metales en estado de oxidación 3+ siguen el mismo orden que se observa al avanzar en la primera serie de transición desde el cromo hasta el cobalto; en el caso de los metales en estado de oxidación 2+, el orden es consistente, con la excepción del cobalto(II), que es un d^7 , donde pueden influir factores de naturaleza magnética asociados con la existencia de complejos de alto y bajo espín (Pritchard B. y col., 2012).

Tabla 3: Propiedades calculadas para la serie de acetilacetatos metálicos en estudio.

Propiedad/ Complejo	Cr(III)	Fe(II)	Fe(III)	Co(II)	Co(III)	Mn(III)	Ni(II)	Cu(II)	Sm(III)
Energía de Formación (kcal mol ⁻¹)	-364,28	-184,82	-325,08	-138,15	-300,73	-261,77	-180,75	-171,04	-211,66
E_{HOMO} (kcal mol ⁻¹)	-179,99	-180,20	-198,04*	-168,09*	-150,31	-166,47	-148,40	-215,69*	-218,64
E_{LUMO} (kcal mol ⁻¹)	-5,29	-0,51	-16,00	-7,82	-25,41	-8,32	-11,99	-268,55	-11,12
Momento dipolar (Debye)	0,791	0,225	0,232	0,205	0,154	0,137	0,442	0,416	0,060
Área COSMOS (Å ²)	342,49	259,03	333,16	261,05	343,20	323,42	256,14	256,58	378,05
Volumen COSMOS (Å ³)	386,85	264,94	376,95	268,86	382,67	374,49	256,45	254,61	401,31
Grupo Puntual	D_3	C_{2v}	D_3	C_{2v}	D_3	D_3	C_{2v}	C_{2v}	D_3

*Orbital SOMO

La energía de ionización (E_I) puede relacionarse con la energía del orbital HOMO, y la afinidad electrónica (AE), con la energía del orbital LUMO. La energía de los orbitales de frontera de estas moléculas en términos de energía de ionización y afinidad electrónica (Ebenso E. y col., 2009) se puede definir como:

$$E_I = -E_{\text{HOMO}}$$

$$AE = -E_{\text{LUMO}}$$

La electronegatividad absoluta (X_{abs}) y la dureza absoluta (η), están relacionadas con estos términos con la E_I y la AE ,

siguiendo las ecuaciones:

$$X_{\text{abs}} = (E_I + AE) / 2 = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2$$

$$\eta = (E_I - AE) / 2 = (E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) / 2$$

Otras propiedades importantes relacionadas con el momento dipolar y la dureza de las moléculas son el índice de electrofilicidad (ω) y la suavidad global (S), que se muestran en las ecuaciones a continuación:

$$\omega = \mu^2 / 2\eta$$

$$S = 1 / \eta$$

Estos indicadores globales caracterizan las especies moleculares, bajo la consideración de las propiedades electrónicas intrínsecas del sistema, e indican su disponibilidad a experimentar un cambio químico. La dureza absoluta (η), por ejemplo, se refiere a una resistencia del sistema a la transferencia de carga y el índice de electrofilicidad (ω) es una medida de la estabilización energética del sistema cuando este adquiere una carga adicional, es decir, mide la tendencia de un sistema a capturar electrones. La suavidad (S), es el recíproco de la dureza y constituye un concepto útil para la predicción de la reactividad química (López y col., 2005). Las moléculas blandas sufren cambios en su densidad electrónica más fácilmente que las moléculas duras y, por ende, son más reactivas (Pearson 1997).

Los indicadores globales calculados para los compuestos en estudio se muestran en la Tabla 4, estos resultados permiten ordenar las moléculas en estudio, en función de su suavidad (S), de la siguiente manera: $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{Cu}(\text{acac})_2 > \text{Fe}(\text{acac})_2 > \text{Fe}(\text{acac})_3 > \text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{Co}(\text{acac})_2 > \text{Mn}(\text{acac})_3 > \text{Ni}(\text{acac})_2 > \text{Co}(\text{acac})_3$. En este sentido, las especies más suaves sufren cambios en su densidad electrónica con mayor facilidad (serían más blandas según la escala de Pearson), que las moléculas menos suaves (que serían más duras según la escala de Pearson), por lo que resultan mucho más reactivas (Pearson 1997). En general, se puede decir que el incremento en la suavidad se asocia con un incremento de la reactividad química, mientras que la dureza se relaciona con la disminución de la misma.

Tabla 4: Electronegatividad absoluta (X_{abs}), dureza absoluta (η), índice de electrofilicidad (ω) y suavidad global (S) de la serie de acetilacetatos en estudio.

Acetilacetato de	X_{abs}	H	ω ($\times 10^{-3}$)	S ($\times 10^{-3}$)
Cr (III)	-92,64	-87,35	-3,38	-1,15
Fe (II)	-90,34	-89,85	-0,28	-1,11
Fe (III)	-107,02	-91,02	-0,30	-1,10
Co (II)	-87,96	-80,14	-0,26	-1,25
Co (III)	-87,86	-62,45	-0,19	-1,60
Mn (III)	-87,39	-87,40	-0,11	-1,14
Ni (II)	-80,15	-68,66	-1,42	-1,46
Cu (II)	-113,72	-101,97	-0,01	-0,98
Sm (III)	-114,88	-103,76	-0,02	-0,96

En los compuestos en estudio, la superficie HOMO se localiza principalmente en la región de coordinación metal-oxígeno, con cierta localización en la superficie del acetilacetato, mientras que LUMO está principalmente deslocalizado en el ligando. En la Figura 3 se hace la descripción de los orbitales de frontera calculados para el compuesto $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

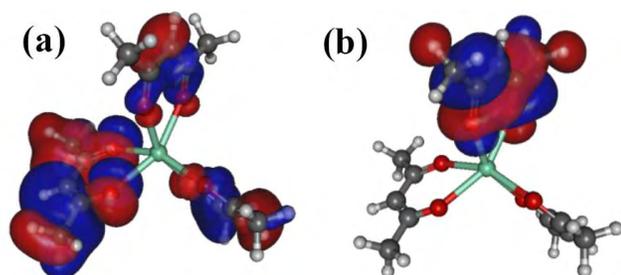


Figura 3. Superficie de los orbitales moleculares de frontera (β) HOMO (a) y LUMO (b) calculada para $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

5 Conclusiones

Se utilizaron exitosamente metodologías de la QV (reacciones vía microondas y reacciones mecanoquímicas), en la síntesis de complejos tipo Δ, Δ -tris(acetilacetato- κ^2O, O) $M(III)$, $M(\text{acac})_3$, con $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ y Sm , y tipo bis(acetilacetato- κ^2O, O) $M(II)$, $M(\text{acac})_2$, con $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, que fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas FTIR y UV/Vis, encontrando correspondencia con lo reportado en la literatura. En la mayoría de los casos se obtuvieron rendimientos superiores o equivalentes, en comparación con los métodos convencionales de síntesis. Adicionalmente, se obtuvieron tiempos de reacción mucho más cortos. En su conjunto, las reacciones se ajustan a los criterios de la QV con utilización atómica de entre el 13 % y el 74 % y factor ambiental de entre el 0,7 y el 7,5. Los mejor parámetros de QV se obtuvieron para $\text{Fe}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Cu}(\text{acac})_2$, los máximos de la zona verde GSAI son del orden de 80 %. Se encontraron buenas propiedades fotoluminescentes para los complejos $\text{Ni}(\text{acac})_2$ y $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El cálculo de química computacional, permitió describir algunos parámetros fisicoquímicos intrínsecos de los compuestos en estudio y además predice que los compuestos $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ y $\text{Fe}(\text{acac})_2$ son las especies más suaves dentro de la serie en estudio, lo que se traduce en una mayor reactividad.

Agradecimientos

Al Vicerrectorado Administrativo de la Universidad de Los Andes, Prof. Manuel C. Aranguren R., por el apoyo dado al Laboratorio de Organometálicos.

Referencias

- Aboshyan-Sorghoa L, Cantuela M, Petoudc S, Hauserb A, Pigueta C, 2012, Optical sensitization and upconversion in discrete polynuclear chromium – lanthanide complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 256, pp. 1644– 1663.
- Binnemans K, 2005, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 35, Elsevier, Bélgica.
- Cambré S, Wenseleers W, Goovaerts E, 2009, Endohedral-Copper(II)acetylacetonate/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrids Characterized by Electron Paramagnetic Reso-

- nance, *J. Phys. Chem. C.*, 113, pp. 13505.
- Contreras RR, Fontal B, Bahsas A, Suárez T, Reyes M, Bellandi F, Nava F, Cancines P, 2000, Synthesis of copper, nickel and cobalt complexes containing a new N_2S_2 ligand: benzyl- N,N' -alkylbis(2-amino-1-cyclopentencarbodithioate), *Transit. Metal Chem.*, 29 (1), pp. 51–55.
- Cotton F, 1966, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol 7, John Wiley & Sons, Inc, New York, USA.
- Dopke J, Carter N, Kilpatrick J, 2014, Microwave Synthesis of Chromium (III) Complexes with Acetylacetonate and Ethylenediamine Ligands, *Chem. Educator*, 19, pp. 157–159.
- Ebenso E, Arslan T, Kandemirli F, Love I, Oğretir C, Saracoglu M, Umoren S, 2010, Theoretical Studies of Some Sulphonamides as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium, *Int. J. Q. Chem.*, 110, pp. 2614–2636.
- Figgis BN, Hitchman MA, 2000, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York.
- Garnovskii A, Kharisov B, 1999, *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*, 1st Edition, Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, pp. 199–217.
- Li K K, Hsu CC, 1981, Polymerization of butadiene with cobalt acetylacetonate-aluminum alkyl catalyst, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20, 624–628.
- López J M, Ensuncho A, Robles J, 2013, Descriptores globales y locales de la reactividad para el diseño de nuevos fármacos anticancerosos basados en cis-platino(II), *Quim. Nova*, 36, 9, pp. 1308–1317.
- Massue J, Bellec N, Chopin S, Levillain E, Roisnel T, Clérac R, Lorcy D, 2005, Electroactive Ligands: The First Metal Complexes of Tetrathiafulvenyl–Acetylacetonate, *Inorg. Chem.*, 44, pp. 8740–8748.
- Meshkova S B, 2000, The dependence of the luminescence intensity of lanthanide complexes with β -diketones on the ligand form, *J. Fluorescence*, 2000, 10, 4, pp. 333.
- Moeller T, 1957, Preparation of metal derivatives of 1, 3-diketones, *Inorg. Syn.*, Vol 5, pp. 105
- Muñoz-García A B, Sannino F, Vitiello G, Pirozzi D, Minieri L, Aronne A, Pernice P, Pavone M, D'Errico G, 2015, Origin and Electronic Features of Reactive Oxygen Species at Hybrid Zirconia-Acetylacetonate Interfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, pp. 21662–21667.
- Nakamoto K, 1997, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5 ed., John Wiley and Sons, New York.
- Pearson R G, 1997, *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*, Wiley-VCH: Weinheim (Germany).
- Pietrzyk P, Srebro M, Radón M, Sojka Z, Michalak A, 2011, Spin Ground State and Magnetic Properties of Cobalt(II): Relativistic DFT Calculations Guided by EPR Measurements of Bis(2,4-acetylacetonate)cobalt(II)-Based Complexes, *J. Phys. Chem. A.*, 115, pp. 2316–2324.
- Pritchard B, Autschbach J, 2012, Theoretical Investigation of Paramagnetic NMR Shifts in Transition Metal Acetylacetonate Complexes: Analysis of Signs, Magnitudes, and the Role of the Covalency of Ligand–Metal Bonding, *Inorg. Chem.*, 51, pp. 8340–8351.
- Radoń M, Srebro M, Broclawik E, 2009, Conformational Stability and Spin States of Cobalt (II) Acetylacetonate: CASPT2 and DFT Study, *J. Chem. Theory Comput.*, 5, pp. 1237–1244.
- Ribeiro MG, Costa D, Machado A, 2010, Uma Métrica Gráfica para Avaliação Holística da Verdura de Reações Laboratoriais: “Estrela Verde”, *Quím. Nova*, 33, 3, pp. 759–764.
- Ribeiro MG, Costa D, Machado A, 2010, Green Star”: a holistic Green Chemistry metric for evaluation of teaching laboratory Experiments, *Green Chem. Lett. Rev.*, 3, 2, pp. 149–159.
- Ribeiro MG, Costa D, Machado A, 2010, “Green Star”: a holistic Green Chemistry metric for evaluation of teaching laboratory Experiments, *Green Chem. Lett. Rev.*, 6, 1, pp. 1–18.
- Ribeiro M, Machado A, 2011, Metal Acetylacetonate Synthesis Experiments: Which Is Greener?, *J. Chem. Educ.*, 88, pp. 947–953.
- Ribeiro M, Yunes S, Machado A, 2014, Assessing the Greenness of Chemical Reactions in the Laboratory Using Updated Holistic Graphic Metrics based on the Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals, *J. Chem. Educ.*, 91, pp. 1901.
- Shalaby M, Abdallah H, Front, 2013, Preparation of manganese (III) acetylacetonate nanoparticles via an environmentally benign route, *Chem. Sci. Eng.*, 7, 3, pp. 329–337.
- Sokolow JD, Trzop E, Chen Y, Tang J, Allen LJ, Crabtree RH, Benedict J B, Coppens Ph, 2012, Binding Modes of Carboxylate- and Acetylacetonate-Linked Chromophores to Homodisperse Polyoxotitanate Nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 28, pp. 11695–11700.
- Solomon E, 2006, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Wiley: New Jersey.
- Sutil J, Kucharyson J, Escalante-García I, Cabrera P, James B Savinell, R Sanford M, Thompson L, 2015, Metal acetylacetonate complexes for high energy density non-aqueous redox flow batteries, *J. Mater. Chem. A.*, 3, pp. 7929.
- Wang Y, Yu O, Zou J, Lu Y, Xu H, 2006, Theoretical study on enol-keto-tautomerism of α -fluorine- β -diketones, *Chinese J. Struct. Chem.*, Vol 25, pp. 363.

García Molina, Luis Osvaldo.: Licenciado en Química por la Universidad de Los Andes. Profesor del Departamento de Química – ULA.

Contreras, Ricardo.: Doctor en Química por la Universidad de Los Andes. Coordinador del Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, Coordinador de Grupo y del Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA. Miembro Correspondiente de la Academia de Mérida. Correo electrónico: ricardo@ula.ve.

Cardozo Villalba, Eduardo José.: Doctorando en Tecnolo-

gía de Polímeros en el Centro de Investigación en Química Aplicada – Coahuila, México. Magister Scientiarum en Química Aplicada, Mención Estudio de Materiales, Universidad de Los Andes. Profesor del Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: ecardozo@ula.ve

López-Rivera Santos Adán: *Ingeniero en Mecánica por la Universidad Industrial de Santander. Ph. D en Física por la Universidad de Bath. Profesor del Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, Coordinador de Grupo Física Aplicada, Profesor Jubilado del Departamento de Física – ULA. Correo electrónico:adan@ula.ve.*

Capítulo 114

Evaluación de la respuesta sismo-resistente de edificios con estructura mixta de acero y concreto armado en zonas de elevada amenaza sísmica

Ronald David Ugel^{1*}; Reyes Indira Herrera¹

⁽¹⁾Universidad Politécnica de Cataluña. Campus Norte UPC, C/ Jordi Girona 1-3, Edificio C1, Barcelona, España. Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Decanato de Ingeniería Civil. 03001. Barquisimeto, Venezuela.

*rugel@ucla.edu.ve.

Resumen

En esta investigación se evalúa la respuesta sísmica de edificios porticados con estructuras compuestas por niveles inferiores de concreto armado y niveles superiores de acero. En el estudio del comportamiento sismo-resistente se determinó la capacidad, fragilidad y daño usando el Modelo Paramétrico de Capacidad con sus modelos de fragilidad y daño. Para la capacidad estática se utilizó el Adaptive Pushover y para la dinámica, el análisis dinámico incremental (IDA). Algunos modelos mostraron notables diferencias de desempeño en función de la esbeltez y configuración geométrica; en los desplazamientos relativos se evidencia que ciertos niveles experimentan su máximo desplazamiento en el rango elástico de respuesta, mientras que en otros existe una alta concentración de inelasticidad. Las curvas de fragilidad y los índices de daño fueron determinados con dos metodologías a fin de revisar el comportamiento en términos de confiabilidad y se evidencia que, en algunas estructuras, existe gran probabilidad de daño nulo mientras que, en otras, existen altas probabilidades de daño moderado, severo o colapso. La mayoría de los modelos sufren deformaciones laterales y degradaciones de rigidez significativas, incursionando frecuentemente más allá de los límites aceptables desde el punto de vista normativo, mostrando a estos factores como indicadores fundamentales del daño. Todo esto ha sido convalidado bajo un enfoque probabilista. En el diseño de la unión rígida mixta se utilizaron criterios de algunos códigos normativos de Norteamérica para placas base en columnas de acero a fin de garantizar la continuidad estructural; de otro modo, la unión debe ser considerada mi-rígida.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

Todo proyecto o modificación estructural implica una determinación detallada y lo más exacta posible de las demandas sobre la estructura. En consecuencia, la respuesta de la edificación en términos de resistencia, capacidad y comportamiento sísmico debe ser muy bien determinada y evaluada. Si los diseños y/o modificaciones estructurales implican diferentes materiales en la conformación de la estructura, se hace muy importante que la evaluación de la capacidad y respuesta de la edificación pueda realizarse considerando principios de incertidumbre, confiabilidad y comportamiento estructural, (Chiellini y col., 2010). En este contexto, diversas investigaciones han estudiado el diseño y análisis de las estructuras compuestas con acero y concreto armado; algunos investigadores se han enfocado en el comportamiento sísmico de tales estructuras compuestas y continuamente se hacen investigaciones sobre metodologías para la evaluación de la vulnerabilidad sísmica de edificaciones. En el estudio de la vulnerabilidad sísmica, diversos investigadores (Barbat y col., 2010; Pujades y col., 2012) han orientado sus trabajos hacia la evaluación de la vulnerabilidad de los edificios en entornos urbanos ante la ocurrencia de un sismo, puesto que recientes tendencias en la ingeniería sísmica reconocen la necesidad de desarrollar este tipo de estudios en aquellas zonas donde se concentra la mayor parte de la población mundial, las infraestructuras y los servicios a fin de evitar catástrofes sísmicas. En este contexto, varios estudios consideran no solo aspectos físicos de la vulnerabilidad sino también su dimensión socio-económica (Marulanda y col., 2009; Barbat y col., 2011, Carreño y col., 2012). La definición de vulnerabilidad está referida y se aplica a la susceptibilidad que tiene una edificación de sufrir cierto grado de daño y afectación como consecuencia de la acción de un evento sísmico de determinadas características. El grado de daño se define como el nivel de deterioro físico que pueden sufrir los elementos de una edificación, denominándose afectación al nivel de perturbación funcional que puede sufrir la misma. Por otro lado, la evaluación del comportamiento sísmico de edificios existentes es a menudo una tarea más difícil que el diseño sísmico de nuevas edificaciones dado que son necesarios métodos de análisis no lineales sofisticados para obtener resultados confiables para este tipo de evaluación. Kreslin y Fajfar (2010) advierten que su aplicación en configuraciones complejas, como es el caso de estructuras compuestas, no es sencilla por cuanto generalmente estos métodos son evaluados en modelos altamente idealizados. Por todo lo anterior, es claro que hacer modificaciones estructurales post proyecto y/o post construcción en una edificación introduce elementos de incertidumbre mucho más importantes sobre el comportamiento sismo-resistente que lo ya descrito.

Esta investigación se planteó revisar, analizar y extraer conclusiones sobre el comportamiento sísmico de edificios porticados con niveles inferiores de concreto armado y ni-

veles superiores con estructura de acero, tipología estructural que surge de edificaciones híbridas o modificadas en las que se mezclan estructuras porticadas con elementos adicionales de concreto armado y acero, requiriendo por tanto un análisis de vulnerabilidad con solicitaciones adicionales sobre su configuración estructural original.

2 Metodología

2.1 Acción sísmica.

La norma sismo-resistente venezolana COVENIN 1756 (2001) acepta que la estructura sismo-resistente puede ser deformada hasta el rango inelástico sin pérdida sensible de resistencia y que la confiabilidad final de la edificación para resistir terremotos dependerá no sólo del cumplimiento de las regulaciones de la norma sino de un proceso adecuado de ejecución, inspección y mantenimiento de la propia edificación. Se establece que el terremoto de diseño corresponde al sismo con un 10% de probabilidad de excederse en 50 años (período de recurrencia de 475 años). El área objeto de este estudio corresponde a una amenaza sísmica alta y se le asigna un coeficiente de aceleración horizontal A_0 de 0.30 g.

Selección de acelerogramas. En el estudio inicialmente se han revisado registros de datos de *PEER Ground-Motion Database* (2014) y de la *Fundación venezolana de investigaciones sísmicas (FUNVISIS)*, con acelerogramas de sismos con magnitudes $5.0 \leq M_w \leq 7.0$ registrados en suelos con velocidades $V_{s30} 400 \leq V_{s30} \leq 600$ m/s. Para la selección de los registros se evaluó el nivel de amenaza de la zona en la que están ubicados los epicentros, los tipos de daños estructurales causados por el evento y que sean compatibles con el espectro de diseño venezolano de forma natural o con ajustes apropiados. Se eligieron registros sísmicos reales y se han generado otras señales artificiales con rango de períodos de 0.05 a 4.0 s., agregando contenido frecuencial de manera que los espectros de respuesta sean mucho más compatibles con el espectro objetivo pero sin cambiar significativamente la forma general de la señal. Así, de los 5 registros originales escogidos se han construido 10 acelerogramas compatibles con el espectro de diseño normativo del tipo de suelo predominante en la zona de estudio. Estos sismos originales fueron escogidos considerando criterios como los daños producidos en las edificaciones, por ejemplo el caso de los sismos de Loma Prieta en 1989 y North Ridge en 1994 en California, los cuales generaron daños masivos en las uniones columna-viga sobre todo en las conexiones soldadas (Song y col., 2009). Otro criterio considerado en la selección de los registros fue la cercanía a la zona de estudio y similitud en cuanto a zona de peligrosidad sísmica, como es el caso del sismo de Tucacas, Venezuela, en 2009 y características geológicas y de magnitud de la señal, como el de Trinidad (Colorado USA) ocurrido en 1983. La Figura 1 muestra las medias de los espectros utilizados y se comparan con el espectro de diseño del suelo de la zona en estudio.

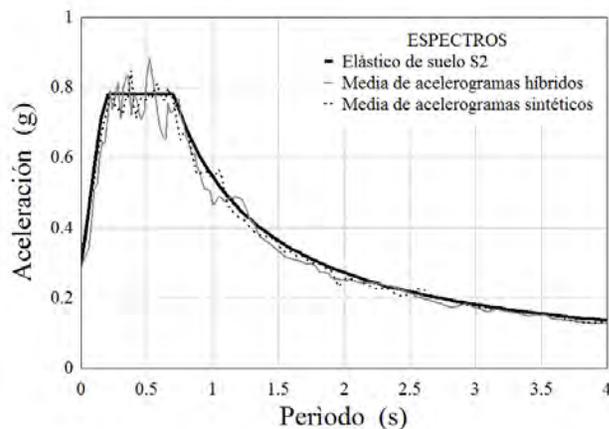


Figura 1. Media de los espectros de respuesta compatibles con espectro de diseño COVENIN

La norma venezolana COVENIN 1756 (2001) establece que las edificaciones porticadas resistentes a momentos que estén emplazadas en una zona con nivel de amenaza sísmica moderada a alta, deben ser diseñadas y verificadas estructuralmente para mantener un nivel de servicio ocupacional ante acciones sísmicas probables para esa zona. Por otro lado, la misma norma establece que, en edificaciones con alturas no mayores de 30 metros o 10 niveles con plantas regulares, el método de análisis es el llamado *Método Estático Equivalente*. Esta metodología se basa en dos criterios fundamentales: la determinación de la fuerza cortante en la base y la distribución de esta fuerza a todo lo alto de la estructura debido a los efectos traslacionales.

2.2 Análisis estático.

Se ha hecho énfasis en los procedimientos estáticos del Empuje Incremental Adaptativo (*Adaptive Pushover*) (Pinho y col., 2008) y el Modelo paramétrico de Capacidad de Pujades y otros (2014). En la evaluación del desempeño se han utilizado los criterios propuestos por el comité *VISION 2000* (SEAOC 1995) y el Proyecto RISK UE (Milutinovic y Trendafiloski, 2003). El estudio inelástico se hizo tomando en cuenta lo señalado en FEMA 750 (2009) y en Mwafy y Elnashai (2002) para la construcción de la curva de capacidad de las 8 edificaciones objeto de estudio. De las curvas de capacidad se han determinado los parámetros ductilidad (μ), reserva de resistencia (Ω), factor de reducción de respuesta (R), así como los valores correspondientes a Fuerzas y Desplazamientos últimos y cedentes, (V_u, V_y, d_u, d_y) con los procedimientos indicados en FEMA 750 (2009). La curva de capacidad se ha generado utilizando el Empuje Incremental Adaptativo (*Adaptive Pushover*), teniendo en cuenta lo señalado por Antoniou y Pinho (2004) y Papanikolaou y Elnashai (2005) entre otros, que explican que en este tipo de análisis, el patrón de cargas no se mantiene constante sino que es continuamente actualizado en base a una combinación de las formas modales instantáneas correspondientes a los períodos inelásticos de la estructura.

De esta forma en las curvas de capacidad son consideradas las contribuciones de los modos altos de vibración así como la resistencia localizada y características modales de los pórticos, inducidas por la acumulación progresiva del daño.

2.3 Análisis dinámico.

En los *Análisis de respuesta en función del tiempo (THA)* se realizaron 320 análisis a 32 pórticos escogidos de las 8 edificaciones, siendo cada pórtilo analizado con los 10 acelerogramas escogidos para este efecto; de cada análisis se obtuvieron 2 gráficos: uno correspondiente al desplazamiento a nivel de cubierta y otro con los desplazamientos relativos entrepisos de cada pórtilo para un total de 640 ($32 \times 10 \times 2$) curvas Time-History. En este estudio se considera lo recomendado por el documento *VISION 2000* explicado en SEAOC (1995) sobre límites máximos en desplazamientos horizontales relativos y los resultados de esta evaluación son comparados con los índices de daño resultantes de la evaluación de la edificación en términos de capacidad, obtenidos de los análisis no lineales estáticos de carácter monotónico.

Para la aplicación del *Análisis dinámico incremental (IDA)* fueron utilizados los mismos 32 pórticos y 10 acelerogramas usados en el *Análisis de respuesta en función del tiempo*. Estos acelerogramas han sido normalizados para este análisis a fin de lograr un mayor control y uniformidad de la acción sísmica en lo referente a los factores de escala. Para cada análisis se utilizaron factores de escala con incrementos de 0.03 con una aceleración normalizada mínima de 0.03 y máxima de 0.33 g, así el análisis dinámico incremental efectuado ha supuesto un total de 3520 ($32 \times 10 \times 11$) análisis dinámicos, correspondientes a los 32 pórticos por 10 acelerogramas por 11 valores de pga para cada análisis IDA. La envolvente de esos puntos es la respuesta dinámica de los pórticos ante la acción sísmica considerada y sus características y magnitudes máximas son comparadas con las curvas de capacidad obtenidas de la aplicación del *Pushover Adaptativo*. La similitud en los resultados y caracterización del daño a través de distintos tipos de análisis, implica un mayor soporte a las conclusiones y comportamiento sismo-resistente de las edificaciones en términos de confiabilidad estructural.

2.4 Estimación de la intensidad del daño.

Se han considerado cuatro umbrales, que a su vez definen 5 posibles estados de daño: *No daño, Leve, Moderado, Severo y Completo*. La probabilidad de alcanzar un estado de daño para distintos niveles de aceleración queda establecida a partir de la generación de las curvas de fragilidad y la matriz que representa la probabilidad de daño estructural en función de una intensidad sísmica. La probabilidad de ocurrencia $P_{(i)}$ de cada estado de daño se define por la Ec. 1:

$$P_{(i)} = P(ED_i/S_d) - P(ED_{i+1}/S_d) \quad (1)$$

donde $P[ED_i / S_d]$ es la probabilidad de que se iguale o

exceda el estado de daño EDi cuando la estructura tiene un desplazamiento espectral Sd . De esta forma se hace la evaluación de los edificios ante cada escenario sísmico y para cada estado de daño. La cuantificación de estos resultados se puede hacer también según el parámetro ponderado de daño medio I_{DM} (Moreno 2006).

La estimación de daño aquí se hace utilizando este índice I_{DM} y el modelo de daño desarrollado por Pujades y otros (2014) que determina el índice de daño tomando como referencia fundamental la curva de capacidad de las edificaciones y considerando en su formulación la degradación de rigidez y la energía disipada. Así mismo, los umbrales de daño con valores límites 0.05, 0.2, 0.4 y 0.65 para los estados de daño *leve*, *moderado*, *severo* y *completo*, propuestos por la citada investigación son utilizados para la evaluación del comportamiento de las edificaciones.

3 Casos de estudio

Las configuraciones y características estructurales comunes a todas las edificaciones en estudio responden a estructuras porticadas de diversos edificios típicos en los que los niveles inferiores son de concreto armado (HA) y los superiores son de acero estructural. Para la determinación de la vulnerabilidad se realizó el diseño óptimo normativo considerando el comportamiento elasto-plástico del modelo, se ejecutaron análisis no lineales estáticos y dinámicos para obtener la capacidad y el estado de daño probable. Se evaluaron los edificios en términos de demanda-capacidad. La evaluación del daño esperado se efectuó mediante los modelos de fragilidad y daño de *RISK UE* y de Pujades y col., (2014). El diseño óptimo y las revisiones estructurales elásticas se han realizado con programas de análisis estructural basados en elementos finitos y en los estudios no lineales estáticos y dinámicos se usó el programa *SeismoStruct V7.0*, *SeismoSoft* (2014) que está específicamente desarrollado para aplicaciones de ingeniería sísmica y análisis no lineal. Para todo esto se utiliza la metodología propuesta en *ATC 40* (2005), lo planteado por Vamvatsikos y Cornell (2002) en el análisis dinámico incremental *IDA* y lo propuesto en el *Modelo Paramétrico de Capacidad* (Pujades y otros (2014).

Edificios de mediana altura. Se estudiaron dos edificios con la misma configuración estructural. El primero de ellos tiene 4 niveles con estructura de concreto armado, siendo ésta una tipología típica de muchas viviendas multifamiliares de la zona en estudio. El segundo edificio tiene las mismas dimensiones y características pero se le ha añadido un quinto nivel con sus elementos estructurales constituidos de perfiles de acero. Las edificaciones tienen una altura de entrepiso de 2.70 m. La longitud del edificio en dirección longitudinal es de 25.01 m y en dirección transversal 13.56 m (Figura 2).

Modelos estructurales de alta y mediana elevación. Se crearon dos modelos básicos de planta regular (Figura 3) para generar tres edificaciones a partir de cada uno de ellos

a fin de obtener resultados comparativos directos entre cada grupo; para ello se aplicaron todos los criterios y consideraciones normativas presentes en las edificaciones existentes. En ambos modelos, las alturas de entrepiso y las distancias entre ejes estructurales son idénticas pero se introdujeron variaciones en las dimensiones de las columnas. Las vigas de concreto armado tienen las mismas dimensiones $0.30 \times 0.50 \text{ m}^2$ y los elementos estructurales de acero son perfiles HEA 160. Las alturas de entrepiso son de 4 m en el primer nivel y 3 m para el resto de entrepisos.

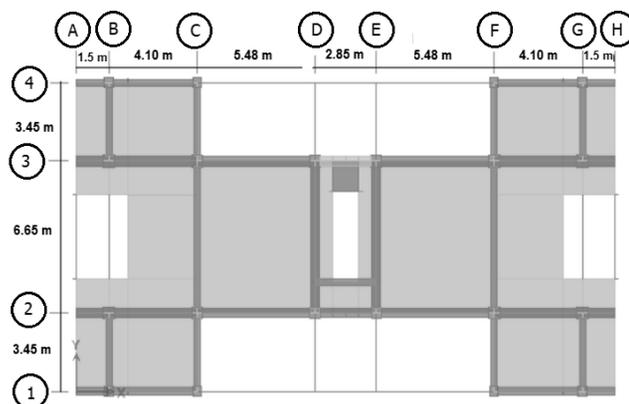


Figura 2. Planta de edificios existentes de mediana altura

De cada modelo básico se generaron tres edificaciones; por un lado, a) el modelo de seis niveles de concreto armado; b) el modelo de 7 niveles de concreto armado y c) el modelo de 7 niveles con los seis primeros de concreto armado y el último de acero, que tiene la misma configuración de concreto en los seis primeros niveles y en el séptimo nivel las vigas y columnas son perfiles de acero. Del segundo grupo con dimensiones de columnas diferentes al primero, surgieron los modelos: d) de seis niveles de concreto armado; e) el modelo de 6 niveles de concreto armado más un nivel añadido de acero y f) un modelo que incorpora dos niveles de elementos de acero sobre la misma configuración de los seis primeros niveles de concreto.

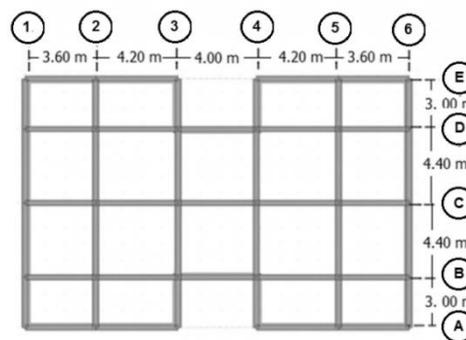


Figura 3. Planta de modelos de mediana y gran altura.

4 Discusión y Resultados

4.1 Capacidad estática y dinámica.

De todos los modelos estudiados aquí son mostrados los resultados de un edificio existente de 5 niveles y un modelo típico de edificaciones de 7 niveles, ambas estructuras con su último piso de acero estructural. Cada modelo se ha analizado a través de sus elementos porticados de 2, 4 y 6 ejes resistentes verticales para el edificio de 5 niveles y 3, 5 y 6 ejes resistentes *verticales* para el segundo modelo de 7 niveles. Se ha realizado un estudio comparativo exhaustivo a fin de valorar la confiabilidad de la respuesta usando tres métodos de análisis no lineal, incluyendo el enfoque probabilista.

Modelo mixto de 5 niveles. El *Pushover Adaptativo* basado en desplazamientos (Pinho y otros, 2008) y la envolvente *IDA* generaron valores en rigidez inicial y comportamiento inelástico cuyas diferencias porcentuales no son significativas. Las diferencias medias entre los valores de pendiente elástica y V_u (cortante último) determinados en ambas metodologías tampoco exceden en ningún caso el 5%. Por otro lado, la media de los desplazamientos dinámicos mostró que para una aceleración de diseño de 0.30 g, los valores máximos se asemejan a los desplazamientos últimos (du) obtenidos en el análisis *Pushover Adaptativo*, haciéndose la diferencia más pequeña en la medida que aumenta la rigidez de los sistemas porticados. Los desplazamientos relativos de los sistemas porticados son comparados con edificaciones similares de concreto armado (CA) y los resultados han mostrado diferencias significativas entre los modelos de 4 y 5 niveles, mientras que los modelos de 5 niveles de concreto armado y mixto, presentan menores diferencias entre sí.

Modelo mixto de 7 niveles. En las figuras 4 a 7 se muestran los resultados en términos de capacidad, desplazamientos estáticos, dinámicos y relativos por nivel, tanto en modelos con estructuras mixtas como en modelos equivalentes de concreto armado (CA), en algunos de los sistemas estudiados.

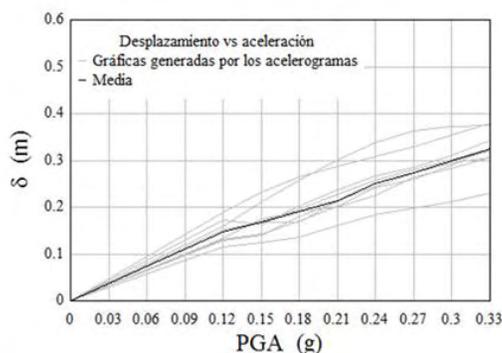


Figura 4. Desplazamiento dinámico del sistema siete niveles - 2 vanos.

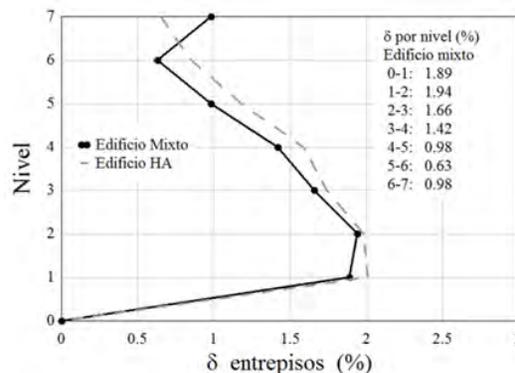


Figura 5. Comparación de desplazamientos del modelo siete niveles - 2 vanos con otro modelo similar de CA:

Las curvas de capacidad muestran que en los sistemas porticados de 7 niveles, el *Adaptive Pushover* basado en desplazamientos (Pinho y otros, 2008) y la envolvente *IDA* generaron valores en rigidez inicial y comportamiento inelástico sin diferencias porcentuales significativas en todos los sistemas y se observa la influencia de la rigidez estructural y la relación *altura/ ancho total (esbeltez)* de los modelos se revela como un indicador clave de la capacidad. Los modelos más esbeltos muestran una rápida caída de capacidad resultando en un comportamiento inelástico con características frágiles, mientras el modelo con menor esbeltez presenta mayores condiciones de ductilidad. La media de los desplazamientos dinámicos muestran que para una aceleración de diseño de 0.30 g, los desplazamientos se encuentran más allá del asociado al valor máximo de capacidad, (figuras 4 y 6). Los desplazamientos relativos por nivel (figuras 5 y 7) son comparados con edificaciones similares de concreto armado y los resultados muestran que en el modelo de 7 niveles el último piso de acero genera desplazamientos relativos muy diferenciados y desacoplados con respecto a los otros niveles. En la Tabla 1 se resumen y muestran tres parámetros de capacidad de los sistemas de siete niveles que resultan de estos análisis estáticos y dinámicos.

Las diferencias entre los desplazamientos últimos du asociados al cortante último V_u y los desplazamientos máximos asociados a la máxima capacidad no permiten extraer conclusiones acerca de la degradación de la rigidez asociada a las cargas cíclicas propias de un movimiento sísmico, la energía disipada asociada a este proceso de degradación más allá del cortante máximo y el consecuente daño probable. Esto es particularmente importante en el caso de sistemas mixtos puesto que, tal como se ha mostrado experimentalmente en Ugel (2015), los niveles superiores de acero pueden continuar soportando cargas sin alcanzar su cortante máximo mientras que algunos de los elementos de concreto ya han entrado en su etapa de degradación post fluencia. Para la determinación de estos últimos parámetros referentes a la degradación de rigidez, la disipación de energía y el daño asociado a ello, se ha utilizado el modelo paramétrico de capacidad y los modelos de fragilidad y de daño basados

en la degradación relativa de la rigidez secante y la disipación relativa de energía propuestos por Pujades y otros, (2014) para edificios de concreto armado. Esta metodología también ha sido utilizada para ajustar modelos numéricos equivalentes de modelos experimentales de elementos estructurales como juntas y pórticos elementales (Ugel 2015).

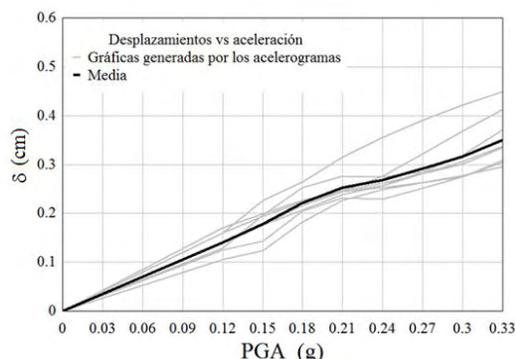


Figura 6. Desplazamiento dinámico del sistema siete niveles - 4 vanos.

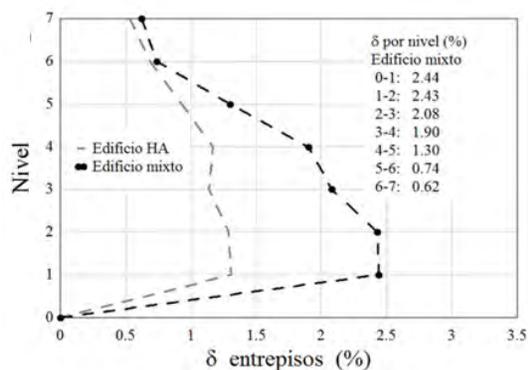


Figura 7. Comparación de desplazamientos del modelo siete niveles - 4 vanos con modelos similares de CA.

Tabla 1. Pendientes iniciales y valores últimos de los modelos de 7 niveles.

	m inicial (kN/m)	du (m)	Vu Adaptativo (kN)	Vu Dinámico (kN)
2 vanos	6534	0.304	536.40	715.88
4 vanos	14933	0.372	1258.00	1426.47
5 vanos	17492	0.464	1638.00	1368.95

4.2 Modelos de capacidad.

La Figura 8 muestra las curvas de capacidad iniciales con sus correspondientes ajustes paramétricos. Las variaciones obtenidas entre los ajustes iniciales y mejorados son en términos generales muy pequeñas y en algunos casos no significativas. En la Tabla 2 se muestran los 5 parámetros

independientes de las curvas de capacidad.

Tabla 2. Parámetros independientes de curvas de capacidad

Niveles	vanos	m (kN/m)	Du (cm)	Vu (kN)	μ	σ
5	1	2626	25.10	212.93	0.92	1.35
	3	6606	25.74	429.34	0.91	1.39
	5	26991	36.30	1418.00	0.11	0.73
7	2	5999	31.78	493.00	0.69	0.97
	4	15232	37.94	1283.00	0.38	1.24
	5	17842	47.33	1671.00	0.17	0.75

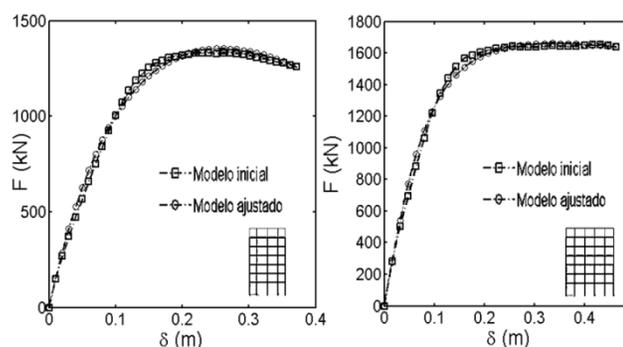


Figura 8. Curvas de capacidad de 2 de los modelos de 7 niveles.

4.3 Modelos de daño.

A partir de los modelos ajustados es posible usar, para la determinación del modelo de daño, el procedimiento descrito en (Pujades y col., 2014). En la Figura 9 se muestran las curvas normalizadas de capacidad no lineal (CNLN), las de degradación de la energía (E_N), de la rigidez tangente (RT_N) y de la rigidez secante (RS_N). Se muestra también el índice de daño normalizado DI_N , explicado en la misma metodología. El parámetro $\alpha = 0.7$ fue utilizado como ajuste entre las contribuciones al daño global estructural de la degradación de la rigidez secante de deformación y de la disipación de energía con lo que las contribuciones quedan definidas así: 70% RS_N y 30% E_N . Con este índice de daño DI_N son definidos los nuevos umbrales de los estados de daño con los que se han generado las curvas de fragilidad que se comparan con lo planteado en el proyecto Risk-UE (Milutinovic y col., 2003, Lagomarsino y col., 2005).

4.4 Curvas de fragilidad.

Utilizando las curvas de fragilidad fue definida la probabilidad de que se iguale o exceda un nivel de daño preestablecido. Las metodologías del estudio de comportamiento sismo-resistente basadas en curvas y espectros de capacidad como ATC 40 (2005) proponen estos niveles como 0 (daño nulo), 1 (leve), 2 (moderado), 3 (severo) y 4 (completo). Los umbrales para los 4 estados de daño utilizados en este estudio son los propuestos por Pujades y otros

(2014) de 0.05 (daño leve), 0.2 (daño moderado), 0.4 (daño severo) y 0.65 daño completo en el índice de daño DI_N de la Figura 9; Estos umbrales se basan en el daño observado en función del índice de daño de Park y Ang (1985) para edificios de concreto armado. La Figura 10 muestra estos umbrales sobre la curva de Índice de Daño del modelo DI_N mostrado en la Figura 9. Para determinar los desplazamientos normalizados se supone que el desplazamiento último D_u corresponde a un índice de daño de 0.7. Una vez determinados los umbrales de los diferentes estados de daño, para cuantificar la probabilidad de excedencia de cada uno de ellos correspondiente al 50%, se formula la hipótesis de que el daño se distribuye de forma binomial; esto permite determinar las probabilidades de excedencia de los otros estados de daño.

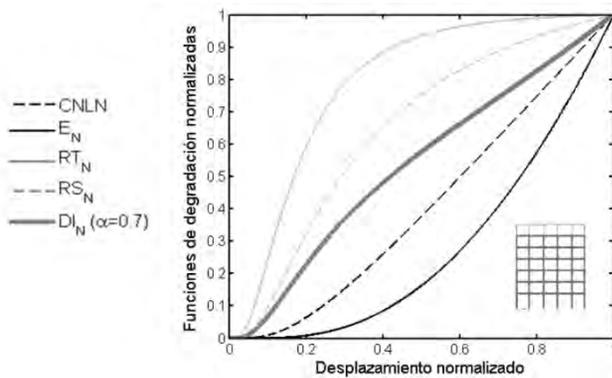


Figura 9. Modelo normalizado de daño en sistema 7 niveles – 5 vanos.

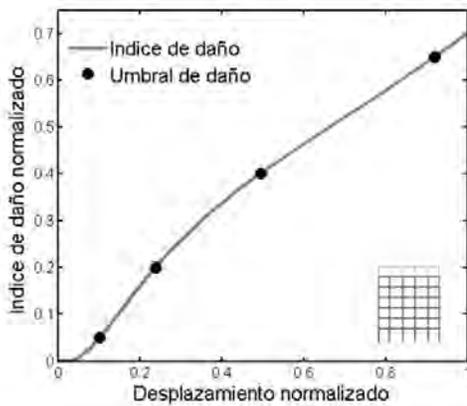


Figura 10. Umbral de los estados de daño del sistemas 7 niveles – 5 vanos.

La Figura 11 muestra las curvas de fragilidad de los modelos mejorados en los sistemas porticados que corresponden a los umbrales definidos mediante el modelo de daño $IDcc$. En la escala de desplazamientos (eje de abscisas) se ha colocado como valor máximo 50 cm a fin de ajustarse al máximo valor de desplazamiento último du de todos los sistemas analizados.

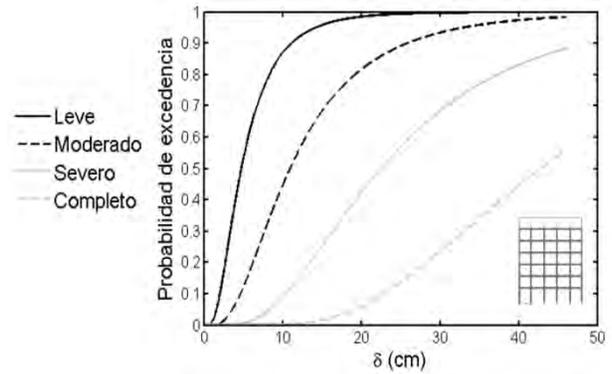


Figura 11. Curvas de fragilidad según modelo de Pujades et al. (2014) en el sistema 7 niveles – 5 vanos.

4.5 Índice de daño medio.

Las probabilidades de ocurrencia de un determinado estado de daño j , definida como $P_{(j)}$, se pueden obtener a partir de las curvas de fragilidad restando de la curva de fragilidad del grado de daño j la correspondiente al grado de daño $j+1$, para $j = 0, 1, 2, 3$ donde 0 corresponde al estado o grado de daño nulo, cuya curva de fragilidad es igual a la unidad. Este procedimiento es utilizado para representar el daño global esperado en una edificación o en un conjunto de edificaciones y ha sido usado para representar la distribución geográfica del daño esperado en entornos urbanos para escenarios sísmicos, tal como lo han hecho por ejemplo, Barbat y col., (2005) y Lantada y col.,(2010) entre otros. Esto es importante para esta investigación en el sentido que las edificaciones y modelos analizados son típicas de entornos urbanos de la zona geográfica en la que se enmarca este estudio. La Figura 12 muestra las curvas del grado de daño d de dos de los sistemas de 7 niveles obtenidas a partir de las curvas de fragilidad del modelo Pujades y otros (2014). Es notorio cómo el modelo de daño basado en la propuesta *Risk-UE* tiende a subestimar los grados de daño cercanos al daño nulo mientras tiende a sobreestimar los niveles de daño intermedio subestimando ligeramente el daño completo. Esto ya había observado en los modelos de daño experimentales detallados en Ugel (2014). En la Figura 13 se muestran las gráficas de daño medio de los modelos de daño *Risk UE* y *IDcc* de todos los sistemas porticados. Se evidenció que en ambos edificios, los sistemas que presentan mayor probabilidad de daños son los que tienen mayor relación altura/ancho (esbeltez); esto está directamente relacionado a la cantidad de ejes resistentes verticales (ejes de columnas).

Es importante destacar que el modelo *5 niveles y 5 vanos* es el único que tiene voladizos en todos los pisos y en ambos extremos; coherentemente muestra daños bastante mayores que los otros sistemas para desplazamientos pequeños; en desplazamientos mayores, desde aproximadamente 13 cm, comienza a mostrar el comportamiento antes descrito. Por otro lado, la función incremento de la probabilidad de daño tiene en todas las curvas un trazado gráfico

muy similar, con la notoria excepción del mencionado modelo que muestra probabilidades de daños casi inmediatos en el índice ID_{cc} , mientras que en el índice $Risk UE$ no se observa esta característica.

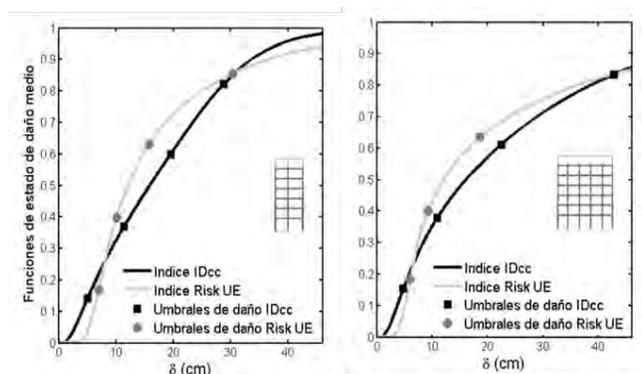


Figura 12. Curvas de daño medio en dos de los sistemas de 7 niveles.

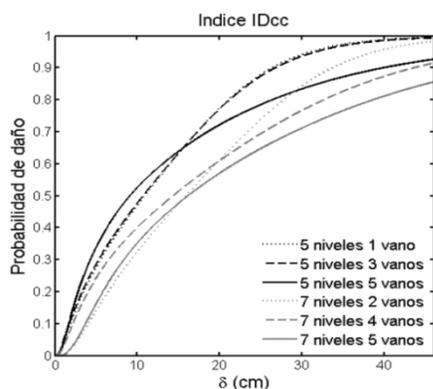


Figura 13. Daño medio según el modelo de daño ID_{cc}

Es claro que los modelos estructurales de 5 niveles presentan mayores probabilidades de daño en relación con los modelos de 7 niveles. Esta tendencia se observa claramente en el índice ID_{cc} desde desplazamientos muy pequeños y se acentúa a partir de aproximadamente 4-5 cm. Por otra parte, destaca el comportamiento de los sistemas $5 \text{ niveles} - 5 \text{ vanos}$ y $7 \text{ niveles} - 2 \text{ vanos}$ que disminuyen y aumentan respectivamente la pendiente de crecimiento de daño en la medida que aumentan los desplazamientos y se incursiona en los estados inelásticos del comportamiento.

Esto es significativo por cuanto esos sistemas son los que tiene mayor y menor esbeltez en cada edificio, lo cual reafirma que la relación altura/ancho de los sistemas es un parámetro clave. Con todo, hay que hacer notar que para una determinada acción sísmica los desplazamientos esperados pueden ser distintos y, en consecuencia, los daños esperados pueden seguir patrones diferentes para diferentes acciones sísmicas.

4.6 Enfoque probabilista.

El índice de daño ID_{cc} (Pujades y col., 2014), expresado en función de desplazamientos, permite relacionar esta probabilidad de daño con las aceleraciones pico (PGA) del análisis dinámico. (Figura 14).

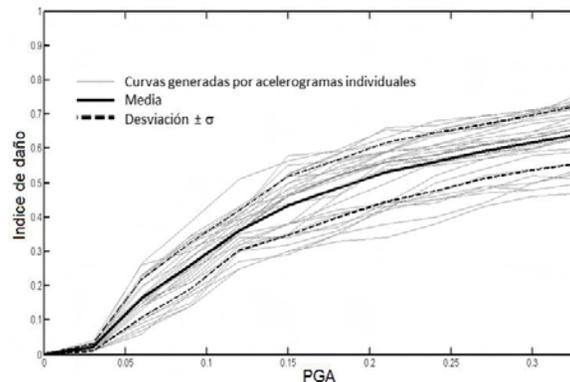


Figura 14. Daño medio ID_{cc} en los sistemas de 7 niveles.

La Figura 14 muestra que la probabilidad de daño medio evoluciona con tendencias muy similares en los sistemas estructurales analizados, sea usándose como variables independientes el desplazamiento lateral o la aceleración pico PGA.

En la Figura 15 se muestran las curvas ID_{cc} vs PGA de los modelos $5 \text{ niveles} - 1 \text{ vano}$ y $7 \text{ niveles} - 5 \text{ vanos}$, mostrando la media y la dispersión asociada a este análisis. Se observa que la dispersión del daño aumenta en proporción a la aceleración pero a la vez es independiente de la magnitud del daño infligido; esto es consistente con lo planteado por Vargas y otros (2013). Se distinguen las etapas en el crecimiento del daño con un crecimiento inicial muy leve, luego hay rápido crecimiento hasta aproximadamente 0.10 g y después el crecimiento de daño se hace más gradual. Estos cambios están asociados a las etapas elásticas e inelásticas de la capacidad.

En el crecimiento del daño influyó de manera fundamental la condición de rigidez de los pórticos, entendiéndose esta rigidez en función de la capacidad de absorción de energía. Ante similares configuraciones de elementos estructurales (vigas, columnas, longitudes y conexiones), esta condición tiene como indicador la esbeltez (relación alto/ancho) del pórtico y es clara la tendencia en la que la probabilidad de daño es mayor en la medida que crece dicha esbeltez. Este parámetro determinista se relaciona en términos probabilistas a través de la media de los acelerogramas utilizados en el pórtico (Figura 15). Así, en el modelo $5 \text{ niveles} - 1 \text{ vano}$ (13.50 m de altura), la probabilidad de daño es significativamente mayor que en el modelo $7 \text{ niveles} - 5 \text{ vanos}$ a pesar que este último tiene 22 m de altura.

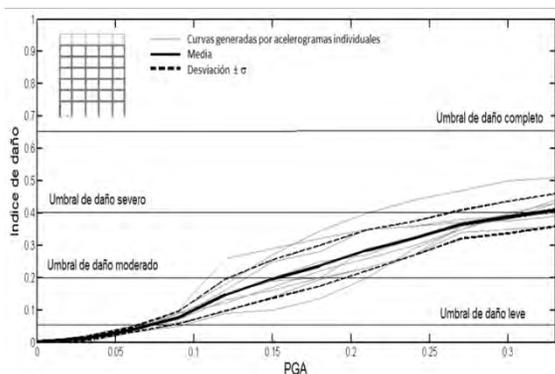


Figura 15. Curvas de daño medio en el sistema 7 niveles – 5 vanos.

5 Conclusiones

De las estructuras analizadas, en las de 6 o más niveles se observó claramente la incursión en modos superiores de vibración de los desplazamientos y deformaciones generados en los análisis estáticos y dinámicos, confirmando que la importancia de los modos superiores crece con la altura y esbeltez de los edificios. Así, en las curvas de capacidad obtenidas son consideradas las contribuciones de los modos altos de vibración junto con la resistencia localizada y características modales de los pórticos inducidas por acumulación progresiva del daño. De esta forma los términos y valores asociados a la degradación de rigidez, el alargamiento de los períodos y la influencia de los modos de vibración superiores han permitido obtener resultados que han sido cotejados, comparados y validados en términos de confiabilidad estructural con los obtenidos de la aplicación del modelo paramétrico de Pujades y col., (2014) en las edificaciones y modelos detallados en Ugel (2015).

Es muy significativo constatar que en los modelos de 6 o más niveles los niveles de acero generan desplazamientos relativos muy diferenciados con respecto a los encontrados en los otros niveles. Esta última característica se hizo más evidente al compararse estos desplazamientos con los de edificaciones idénticas pero con el último nivel de concreto armado analizados sólo para este fin. Esto sugiere que el cambio de rigidez de los materiales es un factor fundamental en estos desplazamientos desacoplados, pero no implica que sea un limitante en el desempeño estructural de la edificación; es decir, valores mayores de ductilidad y disipación de energía que en edificaciones equivalentes de concreto armado, no implican peor comportamiento, siempre y cuando se tengan las previsiones adecuadas desde el punto de vista del control de desplazamientos.

Se observó que el deterioro principal de la capacidad de los sistemas se produce en los elementos de concreto armado, específicamente en las columnas que, al ser sometidas a cargas laterales, deben desarrollar esfuerzos de tracción; esto fue también observado en los especímenes experimentales de Ugel (2015). De esta forma, desde el punto de vista de concentración de daño, las columnas de

concreto armado en las uniones mixtas, por ser mucho más rígidas (frágiles) que las de acero, representan el punto clave de la capacidad, pues es allí donde se producen los mayores esfuerzos de tracción, rotación y torsión en los sistemas. Por otra parte, las uniones mixtas y los elementos de acero no dejaron de incrementar su capacidad con la acción cíclica aplicada. Esto es consistente con lo observado en los modelos experimentales antes descritos y comprueba que la unión mixta se mantiene rígida hasta el colapso. Como resultado de la respuesta rígida en las uniones mixtas, la continuidad estructural entre la columna de acero y la de concreto armado, puede producir daños (agrietamientos por tracción y corte) en ésta última debido a la mayor ductilidad y deformabilidad del acero en comparación con la fragilidad de la columna de concreto.

La revisión de los parámetros referentes a la degradación de rigidez, la disipación de energía y el daño asociado a ello, permitió concluir que los niveles superiores de acero pueden continuar soportando cargas sin alcanzar su cortante último mientras que algunos de los elementos de concreto ya han entrado en su etapa de degradación post-fluencia. En las comparaciones entre los modelos de fragilidad y daño del *Proyecto Risk UE* y el *Índice de daño IDcc*, los grados de daño medio obtenidos mediante ambos modelos mostraron una notoria tendencia en el modelo basado en la propuesta *Risk-UE* a subestimar los grados de daño cercanos al daño nulo mientras tiende a sobreestimar los grados de daño intermedios. Se encontró que el índice de daño *IDcc* permitió diferenciar comportamientos particulares de algunos sistemas estructurales con configuraciones estructurales únicas con respecto a las demás, al generar una gráfica de probabilidad de daño muy diferenciada en comparación a las otras. Por último, la evolución del daño en términos probabilistas mostró que independientemente de la variable utilizada para medir la probabilidad (desplazamientos o PGA) el comportamiento de la función daño *IDcc* es coherente con lo mostrado en términos deterministas.

Agradecimientos

Los autores agradecen muy especialmente a los directores de tesis doctoral en Ingeniería sísmica y Dinámica estructural de la Universitat Politècnica de Catalunya; también al Consejo de Investigación CDCHT de la Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado.

Referencias

- Antoniou S, Pinho R, 2004, Advantages and limitations of adaptive and non-adaptive force-based pushover procedures, *Journal of Earthquake Engineering*, Vol. 8, No. 4. pp 497/522
- ATC 40, 2005. Improvement of nonlinear static seismic analysis procedures, Applied Technology Council (ATC). Report No. FEMA-440, Washington, DC.

- Barbat AH, Pujades LG, Lantada N, Moreno R, 2005, Seismic damage evaluation in urban areas using the capacity spectrum method: application to Barcelona, *Soil Dyn Earthq Eng* 28: pp 851–865
- Barbat AH, Carreño ML, Pujades, LG, Lantada N, Cardona OD, Marulanda MC, 2010, Seismic vulnerability and risk evaluation methods for urban areas. A review with application to a pilot area, *Structure and Infrastructure Engineering*, 6, 1–2. pp 17–38.
- Barbat AH, Carreño ML, Cardona OD, Marulanda MC, 2011, Evaluación holística del riesgo sísmico en zonas urbanas, *Revista internacional de métodos numéricos para cálculo y diseño en ingeniería*, 27(1). pp 3-27.
- Carreño ML, Cardona OD, Barbat AH. 2012, New methodology for urban seismic risk assessment from a holistic perspective, *Bulletin of Earthquake Engineering*, 10(2). pp 547–565.
- Chellini G, De Roeck G, Nardini L, Salvatore W, 2010, Damage analysis of a steel-concrete composite frame by finite element model updating, *Journal of Constructional Steel Research* 66. pp 398-411.
- COVENIN 1756:01, 2001, “Edificaciones sismo-resistentes, Fondo Norma. Caracas.
- FEMA, 2009, National Earthquake Hazards Reduction Program (NEHRP). Recommended Seismic Provisions for New Buildings and Other Structures (FEMA P-750). Federal Emergency Management Agency. Washington, D.C.
- Kreslin M, Fajfar P, 2010, Seismic evaluation of an existing complex RC building, *Bulletin of earthquake engineering*, Volume 8, Number 2. pp 363-385.
- Lagomarsino S, Giovinazzi S, 2005, Macro seismic and mechanical models for the vulnerability and damage assessment of current buildings, *Bull Earthq Eng* 4(4). pp 415–443
- Lantada N, Irizarry J, Barbat AH, Goula X, Roca A, Susagna T, Pujades L, 2010, Seismic Hazard and risk scenarios for Barcelona, Spain, using the Risk-UE vulnerability index method. *Bull Earthq Eng* 8(2). pp 201–229.
- Marulanda M, Cardona OD, Barbat AH, 2009, Robustness of the holistic seismic risk evaluation in urban centers using the USRi, *Natural Hazards*, 49(3). pp 501-516.
- Milutinovic ZV, Trendafiloski GS, 2003, WP04 Vulnerability of current buildings RISK-UE project of the EC: an advanced approach to earthquake risk scenarios with applications to different European towns.
- Moreno R, 2006, Evaluación del Riesgo Sísmico en Edificios Mediante Análisis Estático no Lineal: Aplicación a Escenarios Sísmicos de Barcelona, Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería del Terreno, Cartográfica y Geofísica. Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona, España.
- MwafyAM, Elnashai A, 2002, Calibration of Force Reduction Factors of RC Buildings, *Journal of Earthquake Engineering*, 6: 2. pp 239 — 273
- Papanikolaou V, Elnashai A. 2005. Evaluation of conventional and adaptive pushover analysis I: Methodology. *Journal of Earthquake Engineering*, 9: 6. pp 23 - 941
- Park Y. Ang A, 1985, Mechanistic Seismic Damage Model for Reinforced Concrete, *J. Struct. Eng*, 111(4), pp 722–739.
- PEER, 2013, NGA Database. Pacific Earthquake Engineering Research Center, CEE 227 - Earthquake Engineering. University of California. Berkeley. UC Regents.
- Pinho, R., Bhatt, C., Antoniou, S. & Bento, R. 2008. Modeling of the horizontal slab of a 3D irregular building for non-linear static assessment. 14th World Conference on Earthquake Engineering, Beijing, China.
- Pujades LG, Barbat AH, González-Drigo R, Avila J, Lagomarsino S, 2012, Seismic performance of a block of buildings representative of the typical construction in the Eixample district in Barcelona (Spain), *Bulletin of Earthquake Engineering*, 10(1). pp 331–349.
- Pujades LG, Vargas-Alzate YF, Barbat AH, González-Drigo JR, 2014, Parametric model for capacity curves. *Bulletin of Earthquake Engineering*, Published online 13.sept. 2014. DOI 10.1007/s10518-014-9670- 2014. 32 p.
- SEAOC, 1995. Structural Engineers Association of California. Vision 2000: A framework for performance-based engineering. Sacramento, CA.
- SEISMOSOFT 2014, SeismoStruct—A Computer Program for Static and Dynamic Nonlinear Analysis of Framed Structures”. From: <http://www.seismosoft.com>.
- Song J, Ellingswood B, 2009, Seismic Reliability of Special Moment Steel Frames with Welded Connections: I & II. *Journal of structural engineering*, Vol. 125 No 4. April/2009. Papers No 18266 & 18267.
- Ugel, R, 2015, Vulnerabilidad sísmica en edificaciones porticadas compuestas de acero y concreto armado, Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería del Terreno, Cartográfica y Geofísica. Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona, España.
- Vamvatisikos D, Cornell C. 2002. Incremental dynamic analysis, *Earthquake Engineering and Structural Dynamics*; 31. pp 491–514.
- Vargas YF, Pujades LG, Barbat AH, Hurtado JE, 2013, Evaluación probabilista de la capacidad, fragilidad y daño sísmico en edificios de concreto armado, *Revista internacional de métodos numéricos para cálculo y diseño en ingeniería*, 29(2). pp 63-78.

Ugel, Ronald: *Dr en Ingeniería Sísmica y Dinámica Estructural en la Universitat Politècnica de Catalunya, España; Prof. Titular en Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado.*

Herrera, Reyes Indira: *Ingeniero Civil, Especialista en Ingeniería Estructural, Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado; Prof. Asociado en Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Correo electrónico: hreyes@ucla.edu.ve.*

Capítulo 115

Parámetros de diseño para el cálculo de un deshidratador de bananas en estado natural y cortadas en rodajas

Muñoz, Jesús*; Jinete, María

Grupo de Termofluidodinámica, Departamento de Ciencias Térmicas, Escuela de Mecánica, Facultad de Ingeniería, ULA,
Mérida Venezuela
*jesusm@ula.ve

Resumen

Al reducir el contenido de agua de un alimento hasta un nivel muy bajo se elimina la posibilidad de su deterioro biológico así como las velocidades de otros mecanismos perjudiciales. Además del efecto conservante, se reduce el peso y el volumen del alimento, aumentando la eficacia de los procesos de transporte y almacenaje. En este proyecto se analizarán las diferentes formas de preservar alimentos mediante el proceso de deshidratación. Esto permitirá hacer una selección de un proceso de deshidratación al cual se le hará un diseño teórico y se determinaran las condiciones para simular este proceso de conservación de alimentos. Se considera primero la naturaleza del producto a deshidratar y se analizan procedimientos de secado y aparatos que se distinguen esencialmente uno de otros por el modo de aportación del calor. Luego se selecciona un método para el diseño de secado, el cual será, el comúnmente llamado en la industria alimentaria el método de secadero o de deshidratador de bandeja, donde el producto a secar se dispone en bandejas exponiéndolos a una corriente de aire caliente en un recinto cerrado. Los deshidratadores de bandejas resultan relativamente económicos de construir y su mantenimiento es de gran sencillez. Se debe resaltar que el régimen de operación del modelo diseñado corresponde a una producción de banana deshidratada por tandas lo que ubica a este diseño en un sector de la industria de producción media. El alcance del artículo se limita a la descripción de los cálculos térmicos sobre el producto a secar en cuanto a aspectos psicométricos debido a la amplitud inherente que sería requerido para todo el proceso, lo cual sobrepasa las limitaciones requeridas por el artículo.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

La disminución de la humedad de los alimentos es uno de los métodos más antiguos utilizados para su conservación. El término "deshidratación de alimentos" es empleado para referirse a la operación unitaria en la que se elimina por evaporación o sublimación (lío-filización) casi toda el agua presente en los alimentos mediante la aplicación de calor bajo condiciones controladas donde es de gran relevancia el estudio psicométrico, (Kneule, 1982) De acuerdo con esta definición no se incluyen por tanto otros métodos de eliminación del agua como la filtración y la separación con membrana, la centrifugación, la extracción solidolíquida y el estrujamiento.

Para la elección de un método de secado es preciso tener en cuenta la naturaleza de la sustancia y su estado. Así los alimentos se ven desfavorablemente influenciados por una temperatura elevada o por la presencia de oxígeno. No puede hablarse de las ventajas e inconvenientes de un modelo de deshidratador particular si no se consideran al mismo tiempo las cualidades del producto que se desea tratar. Para satisfacer todas las exigencias, se han establecido numerosos procedimientos de secado y aparatos que se distinguen esencialmente uno de otros por el modo de aportación del calor.

Después de haber analizado los pormenores de los distintos sistemas y la relación que estos tienen con el tipo de fruta (banana) seleccionada para deshidratar se converge en la selección de un modelo a diseñar comúnmente llamado en la industria alimentaria secadero o deshidratador de bandeja. En este tipo de deshidratador el producto a secar se dispone en bandejas exponiéndolos a una corriente de aire caliente en un recinto cerrado. Las bandejas que contienen el producto a secar se sitúan en el interior de un armario o similar, donde éste se seca al estar expuesto al aire caliente. El aire circula sobre la superficie del producto a una velocidad relativamente baja para aumentar la eficacia de la transmisión de calor y de la transferencia de materia, en estos secaderos se dispone de reguladores para controlar la velocidad, la calidad del aire usado y la intensidad de la fuente de calor.

Los deshidratadores de bandejas resultan relativamente económicos de construir y su mantenimiento es de gran sencillez. Se debe resaltar que el régimen de operación del modelo diseñado corresponde a una producción de banana deshidratada por tandas lo que ubica a este diseño en un sector de la industria de producción media.

En este proyecto se analizan diferentes formas de preservar alimentos mediante el proceso de deshidratación para seleccionar una unidad de deshidratación. Se trata el estado del arte en Venezuela y se estudian los parámetros de diseño y cálculo desde el punto de vista psicométrico y su influencia sobre el producto a secar. Los equipos para enlazar los procesos no se estudian en este proyecto, sin embargo, en los resultados se mencionan aspectos técnicos necesarios basados en cálculos y recomendaciones especifi-

casadas en la bibliografía sobre este tipo de procesos.

2 Aspectos teóricos relevantes

2.1 Generalidades

Banano (cavendish valery) es un cultivo permanente que se reproduce con un pequeño retoño que crece al lado de la planta y muere al ser cosechada. Las dos especies más conocidas en nuestro medio son: la *musa paradisíaca* que corresponde al plátano para cocción, y el *Cavendish Valery* o banano. Ha sido usado probablemente por el hombre desde los comienzos de su existencia y se origina en el sudoeste asiático, probablemente de Malasia, China Meridional e Indonesia.

2.2 Requerimientos del cultivo:

La *localización geográfica* para la producción se ubica entre una latitud de 30 grados norte y 30 grados sur del Ecuador, pero las condiciones óptimas se dan entre los 0 y 15 grados. A medida que aumenta la altitud se prolonga el ciclo vegetativo del cultivo. Contando con buenas condiciones climatológicas las zonas comprendidas entre los 0 y 300 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m.). Un nivel de precipitación de 150 a 180 mm por mes es suficiente para suplir los requerimientos de la planta. La planta produce bien en regiones en Venezuela con 1500 mm de lluvia siempre y cuando no se presenten veranos prolongados. La temperatura media que es óptima para el cultivo es de 25°C. Temperaturas entre 25 y 30°C le favorecen. La humedad relativa apropiada se estima en un 50%. La planta es eficiente capturando energía solar para sus procesos de fotosíntesis. Los bananos del grupo Cavendish requieren suelos con buena textura, adecuada mezcla de arcilla, arena y materia orgánica, es altamente susceptible a pudriciones por encharcamiento, por lo que los suelos, además de tener una buena retención de agua, deben ser porosos y permitir aireación. El pH ideal es de 6,5 pero puede tolerar rangos entre 5,5 y 7,5. El banano es una fruta de agradable sabor, altamente energético, rico en carbohidratos y contiene poca grasa. Ayuda a proveer vitaminas esenciales como la vitamina C, B1, B2 y B6. También contiene grandes cantidades de potasio y magnesio. Los niveles de sodio son bajos y pobre en proteínas y lípidos. De acuerdo con la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), la producción de banano corresponde aproximadamente al 12 % del total de frutas en el mundo. El 20% de la producción mundial de banano se destina al comercio mundial, lo que convierte al banano junto con las manzanas, las uvas y los cítricos, en el conjunto más importante de productos frutícolas comercializados en el mundo.

2.3 La producción en Venezuela

Venezuela tiene una producción estimada de 650.823 toneladas y rendimientos de 15,72 t/ha (Fedeaagro, 2010), ubicándose en el puesto 15 en cuanto a la producción mundial. La producción está sustentada sobre tres cultivos principales: plátano, banano subgrupo Cavendish y cambur manzano; su contribución con el volumen total de frutas producidas en el país fue de 36%, para el año 2010, lo cual refleja su grado de importancia. Se destaca la zona sur de la cuenca del lago de Maracaibo, como de mayor producción de plátano, aportando cerca del 70% del volumen total del país, y es el mayor productor de cambur Manzano. Esta zona conjuntamente con el estado Aragua, Trujillo y parte de Mérida contribuyen con la mayor producción de banano Cavendish, el cual es el cultivo usado para la deshidratación debido a su forma y tamaño de 15 a 25 cm y un calibre de 39 mm mínimo a 46 mm máximo, permitiendo una rebanada uniforme ideal para el secado.

2.4 Deshidratación o secado de frutas

Según (Brennan y col., 1980) la deshidratación es un método de estabilización de alimentos que se basa en la reducción de la actividad del agua para ralentizar los procesos de deterioro a los que se ve sometido un alimento, no sólo se retira el agua que actúa como disolvente o inerte que diluye el alimento, sino que se retira agua que entra en la constitución de las estructuras y tejidos del alimento. Por ello, la deshidratación provoca a menudo profundos cambios en las cualidades organolépticas de los alimentos, por lo que no es adecuada para muchos alimentos. Se logra períodos de almacenamiento más largos sin perder propiedades nutricionales. La calidad y el costo de un producto deshidratado están influenciados fuertemente por la operación de secado. La calidad se evalúa por la cantidad de degradaciones físicas y bioquímicas que ocurren en el alimento y depende de la temperatura y del tiempo de secado.

La deshidratación se puede realizar de diversas formas:

- Secado por arrastre: la retirada de agua se realiza poniendo el alimento en contacto con un medio que se renueva lo suficientemente a menudo hasta el grado de deshidratación deseado. Puesto que para una misma humedad absoluta el aire resulta relativamente más seco cuanto más se incrementa la temperatura, el arrastre es a menudo realizado con un chorro de aire caliente.
- Secado por vaporización: consiste en calentar el alimento lo suficiente como para que el agua que contiene alcance el punto de ebullición y abandone el alimento al transformarse en vapor, usualmente requiere el empleo de temperaturas mucho mayores por lo que es muy agresivo y a menudo se realiza simultáneamente con la etapa de cocinado del alimento.

- Liofilización: es una deshidratación por sublimación, sometiendo al alimento a condiciones de temperatura inferiores a las del punto triple, es lenta y cara, ya que requiere una atmósfera de alto vacío, pero la ausencia de aire y el frío al que está sometido el alimento durante la mayor parte del tiempo del proceso hace que se obtengan alimentos de muy buena calidad.

2.5 Teoría del secado:

La transmisión de calor tiene lugar en el interior del alimento y está relacionada con el gradiente de temperatura existente entre su superficie y la correspondiente a la superficie del agua en el interior del alimento. El gradiente de presión de vapor existente entre la superficie del agua en el interior y en el aire exterior al alimento, es el que provoca la difusión del vapor de agua hacia la superficie de éste. Durante el secado se producen cuatro fenómenos de transporte:

(1) Transmisión de calor desde el aire hasta la superficie del producto, pudiéndose realizar por conducción, convección o radiación. (2) Transmisión de calor desde la interface sólido-aire hasta el interior del sólido. Sólo puede tener lugar por conducción en régimen no estacionario (las condiciones en cualquier punto varían con el tiempo). (3) Transmisión de materia a través del sólido. Se puede producir difusión con humedades del orden de 25% (base húmeda) o inferiores o capilaridad, para niveles más altos de humedad (65% o más), siempre y cuando en la estructura interna del producto existan capilares. (4) Transferencia de vapor desde la interface sólido-aire hacia el seno del aire.

Los factores que regulan la velocidad de estos procesos son los que definen la velocidad de secado. Al deshidratar los alimentos, la velocidad de secado depende de:

(1) superficie del producto: se subdivide lo máximo posible a fin de aumentar el área de transferencia de masa y calor.

(2) velocidad del aire: el aire en movimiento absorbe, previene la creación de una atmósfera saturada, aumenta los coeficientes globales de transmisión de calor y de masa, disminuyendo el tiempo de secado. Sin embargo, a partir de un cierto punto, la velocidad de secado no depende de esta variable, debido a que el factor de control del proceso de secado en este caso es la difusión del agua a través del sólido, de manera que, por más que aumente la velocidad máxima del aire no puede aumentarse la velocidad de secado (Fitto y otros, 2001) y (Brennan y col., 1980) estudiaron el efecto de la velocidad del aire en el secado de cubos de manzana y observaron que a temperatura constante había dos periodos de velocidad de secado decreciente. En el primer periodo las constantes de la velocidad de secado aumentaban con la **velocidad del aire, mientras que en el**

segundo periodo, de velocidad de secado decreciente, estas constantes no se veían afectadas.

(3) temperatura y tiempo: La velocidad de secado aumenta al aumentar la temperatura, y por tanto, el tiempo disminuye (Brennan y col., 1980).

(4) Humedad del aire: Cuanto más seco esté el aire, mayor será la velocidad de deshidratación ya que aumenta la fuerza impulsora para el transporte de masa.

(5) influencia del tejido vegetal: las propiedades naturales del tejido son un factor determinante en el proceso de deshidratación, obteniéndose resultados diferentes según el estado de madurez del fruto. Se deben tener en cuenta el tamaño y geometría, su ordenación geométrica en relación con el medio de transferencia y las características del equipo de secado (Sharma y col., 2003).

2.6 Periodo de secado:

La curva de secado es la evolución en el contenido de humedad del producto con el transcurso del tiempo. Gráficamente se representa como el contenido en humedad del material (X_w) frente al tiempo transcurrido desde que se inicia la operación de secado (t).

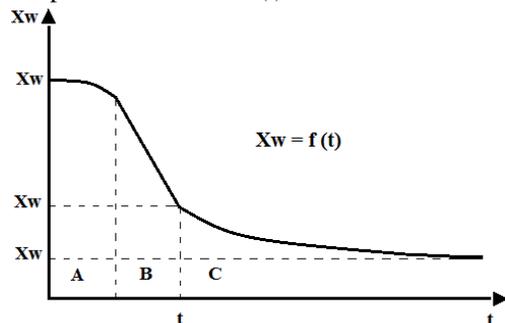


Fig. 1. Curva de secado típica

La curva muestra una curva de secado típica de materiales muy húmedos, se observan 3 zonas características. A periodo de inducción, B periodo de velocidad constante y C periodo de velocidad decreciente.

2.7 Velocidad de secado

Es la velocidad con que disminuye la humedad del producto, es decir:

$$V_s = -\frac{\partial X_w}{\partial t}$$

Por tanto, la pendiente de la curva de secado da la velocidad de secado, en la que también pueden diferenciarse las tres zonas definidas anteriormente como puede verse en la siguiente figura, así como su correspondencia con la curva de secado (Sharma y col., 2003).

Estas tres zonas son las siguientes:

(1) El período de inducción o de velocidad de secado creciente: se inicia el proceso de secado, el producto se calienta y aumenta la temperatura de la interface, produciéndose

una adaptación del material a las condiciones de secado (Sharma y col., 2003).

(2) Período de velocidad de secado constante: la velocidad con que se elimina agua de la superficie del sólido es menor que la velocidad con que llega a ella desde el interior del mismo. De esta manera, la superficie del material se mantiene constantemente mojada y se comporta como una masa de líquido. De aquí que la velocidad de secado sea igual a la velocidad de evaporación del agua, que será a su vez proporcional a la velocidad de flujo de calor que llega desde el aire al sólido. En tales condiciones, la temperatura de la interface será constante y el calor que llega al sólido se invierte totalmente en evaporar el líquido. A medida que transcurre el tiempo, el sólido se va secando y llega un momento en el que la velocidad con que el agua llega a la superficie se hace menor que la velocidad de evaporación, que implicaría el uso de toda la energía que llega del aire en evaporar agua del alimento. Desde este momento parte del calor que llega al sólido se invierte en calentarlo. El contenido de humedad del producto en dicho instante se conoce como humedad crítica (X_{wc}) (Sharma y col., 2003).

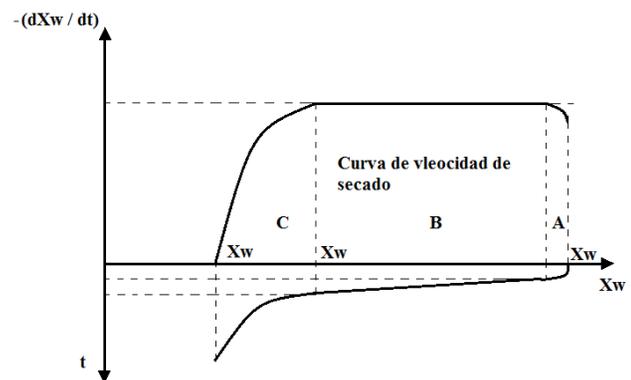


Fig. 2. Curva típica de velocidad de secado

(3) Período de velocidad de secado decreciente: la humedad del producto sigue disminuyendo hasta alcanzar la humedad de equilibrio (X_{we}). Las líneas que se obtienen pueden ser curvas o rectas o bien una combinación de ambas. El fenómeno no está claro pero hay varias teorías que intentan explicarlo. Cuando la disminución de la velocidad de secado es lineal con el contenido en humedad, se supone que la evaporación del agua que contiene el material continúa produciéndose en la misma forma que en el periodo de velocidad constante, con la salvedad de que no ocurre en toda la superficie, ya que comienzan a aparecer zonas secas, de manera que la velocidad de secado disminuye a medida que lo hace la superficie mojada; llega así un momento en el que toda la superficie queda seca y entonces se supone que el proceso continúa en una de las dos formas siguientes (Sharma y col., 2003):

- Si existe un frente de evaporación que se desplaza hacia el centro del sólido, el vapor que se pro-

duce se difunde a través de la masa seca hacia el exterior, la velocidad de secado dependerá de la velocidad de difusión de dicho vapor.

- El otro mecanismo posible sería el de difusión de líquido a través de la masa sólida y su posterior evaporación en la superficie, por lo que la velocidad de secado dependerá de la velocidad de difusión del líquido.

2.8 Secaderos de aire por convección

El material a secar se pone en contacto con un gas caliente que suministra el calor de vaporización del agua y arrastra el vapor formado. Es poco frecuente el empleo directo de gases de combustión, se usa aire que se calienta indirectamente en un intercambiador de calor, de carcasa y tubos, por el interior de los cuales circula vapor de agua o gases de combustión. También puede ser calentado mediante resistencias eléctricas. Pueden clasificarse en dos grupos según el comportamiento del material sólido dentro del secadero: a.- material a secar estático y aire en circulación, el material solo se remueve de una forma intermitente. Secaderos de túnel, rotatorios; b.- el material a secar está subdividido en partículas que se mueven en el seno del aire. Ejemplos: secaderos por atomización, neumáticos y otros. Los deshidratadores comúnmente utilizados en el secado de frutas son:

- Secadero o deshidratadores directo por convección tipo bandeja: Consiste en un gabinete de tamaño suficientemente grande para alojar los materiales a secar, en el cual se hace correr suficiente cantidad de aire caliente y seco. El aire caliente circula sobre el material húmedo hasta alcanzar el contenido final de humedad requerido. El sólido es soportado en bandejas metálicas en recintos bien aislados con serpentines de caldeo y con mutiladores que darán el movimiento al aire caliente, generalmente las velocidades del aire varían entre 2 a 5 m/s.

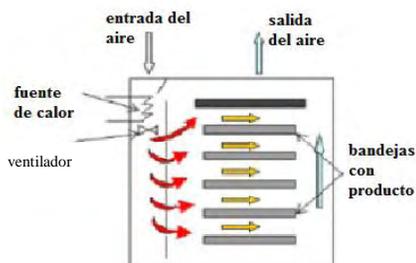


Fig. 3. Esquema del secador de bandeja

- Secadero de túnel: está formado por un túnel, por donde pasan bandejas con el material a secar. Dentro del túnel se hace fluir aire caliente generalmente a contracorriente. A diferencia de los secadores de bandejas, en este caso, el área superficial no es tan importante, debido a que la velocidad del aire y el tiempo de estadía dentro del secador pueden va-

riar en un rango muy amplio, por ende, estos secaderos son muy utilizados para materiales grandes.

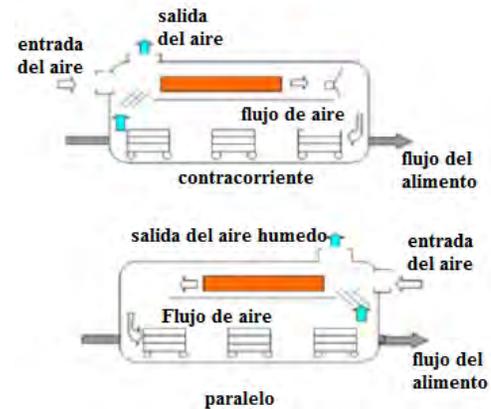


Fig. 4. Esquema del secador de túnel

2.9 Proceso de producción

El proceso de producción del banano deshidratado en rodajas deberá contar con las siguientes áreas:

- Recepción de materia prima: se recibe la materia prima (bananos verdes) y se hace una inspección de calidad antes de proceder a madurar. La maduración consiste en sumergir los mismos en una solución de agua con 0.25% de ethrel (líquido para madurar) durante 3 minutos. Seguidamente se pondrán en sacos o canastas de madera (jabas) a temperatura ambiente por 5-7 días hasta que se logre un color amarillo uniforme y firmeza al tacto. Luego se corta en forma de dedos con navajas curvas para separar tallos y coronas.
- Manejo de materia prima: se selecciona el banano, desechando aquel que presente daños (frutas reventadas, hongos y/o pudriciones). Se clasifica de acuerdo a su estado, si es el requerido se procesa, en caso contrario se desecha.
- Proceso: en primer lugar se pelarán los bananos. Esta operación se puede realizar en forma manual. En segundo lugar se sumergen los frutos pelados en una solución de bisulfito de sodio y sorbato de potasio durante 5 minutos, con el fin de prevenir el oscurecimiento del banano por reacciones de oxidación e inhibir el crecimiento de microorganismos. En tercer lugar la operación de drenado, retirar la fruta de la solución y colocarla sobre una malla para que escurra.
- Secado: después del proceso químico, se colocan en bandejas de acero inoxidable para entrar al secador con aire caliente y proceder con la deshidratación a una temperatura entre 60 a 65 °C durante 6 a 8 horas. El punto final está determinado por el contenido de humedad, entre 12 y 15% y por la

textura del producto, que debe ser un tanto hulosa pero que permita el corte de la misma en pedazos.

- Almacenamiento: los bananos secos se recogen en un recipiente de plástico o en una bolsa para enfriarlos y uniformizar el contenido de humedad. Al día siguiente se empacan en láminas de cartón, que luego se cubren con plástico celofán. Posteriormente se realiza el almacenamiento del producto. Esta operación deberá hacerse en lugares secos, con buena ventilación, sin exposición a la luz directa y sobre anaqueles.

2.10 Ecuaciones de ingeniería

2.10.1 Humedad específica y relativa: la relación entre la masa de vapor de agua presente en una unidad de masa de aire seco se le denomina humedad absoluta y específica w . La relación entre la misma masa de vapor de agua presente a la cantidad máxima de humedad que el aire puede contener se le denomina humedad relativa ϕ . (Cengel y col., 2012)

$$w = \frac{m_w}{m_a} = \frac{0.622\phi P_g}{P - \phi P_g} \quad (1)$$

$$\phi = \frac{P_v}{P_g} \quad (2)$$

Donde P es la presión total, igual a la suma de la presión parcial de aire seco P_a , más la presión parcial del vapor de agua P_v la cual ejercería si existiera solo a la temperatura y volumen del aire atmosférico. $P_g = P_{sat_T}$ es igual a la presión de saturación del vapor de agua a la temperatura de la mezcla. (Cengel y col., 2012)

2.10.2 Humedad inicial del producto (H_{bhi}): es la relación entre el porcentaje inicial de humedad y el porcentaje inicial de producto seco.

$$H_{bhi} = \frac{m_{wi}}{m_s} \quad (3)$$

m_{wi} : Porcentaje de humedad inicial.

m_s : Porcentaje (inicial) de producto seco.

2.10.3 Humedad final del producto: (H_{bhf}): es la relación entre el porcentaje final de humedad y el porcentaje final de producto seco.

$$H_{bhf} = \frac{m_{wf}}{m_s} \quad (4)$$

m_{wf} Porcentaje de humedad final.

m_s : Porcentaje (final) de producto seco.

2.10.4 Balance de energía: según (Sharma y col., 2003) se pueden usar datos de representativos recomendados para el balance energético, siempre y cuando se mantenga estable las condiciones del aire de entrada. *El proceso de 1 a 2 es*

un proceso de calentamiento simple del aire atmosférico y la humedad específica w se mantiene constante ($w_1=w_2=w$).

$$\dot{Q}_{1-2} = \dot{m}_a (h_2 - h_1) \quad (5)$$

Donde h_1 y h_2 son la entalpía del aire húmedo.

$$h_1 = C_p T_1 + w_1 h_{v1} \quad (6)$$

$$h_2 = C_p T_2 + w_2 h_{v2}$$

h_v es la entalpía del vapor de agua y puede

considerarse igual a la entalpía del vapor saturado a la misma temperatura. El valor de C_p promedio del vapor de agua en el intervalo -10 a 50°C puede considerarse igual a 1.82 kJ/kg°C. Se toma como referencia la entalpía de vaporización a la temperatura de referencia de 0°C igual a 2500.9 kJ/kg y se determina de manera aproximada a partir de:

$$h_v = 2500.9 + 1.82T \quad \text{kJ/kg} \quad (7)$$

Se tomará constante el calor específico del aire seco: $C_p = 1.005$ kJ/kg°C (aire gas perfecto) *De 2 a 3 el aire atmosférico pasa por un proceso de humidificación* debido a la ganancia de humedad que recibe del producto que se está deshidratando. (Cengel y col., 2012). A partir de un balance de masa para el agua en la sección de deshidratación se obtiene:

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{m}_w}{w_3 - w_2} \quad (8)$$

\dot{m}_w es el flujo másico de vapor de agua que pierde el producto a deshidratar y absorbe el aire atmosférico en el deshidratador.

3 Parámetros de diseño y procedimientos para cálculos psicométricos

3.1 Propiedades termodinámicas de aire

Por la ubicación geográfica en el Estado Mérida, presión 83.22 kPa, temperatura de bulbo seco 25.5 °C ($P_g=3.265$ kPa). $\phi_1=76.6\%$. La humedad específica se puede calcular con la ecuación 1, y es constante en el proceso de calentamiento $w=0.01927$ kgH₂O/kg aire seco.

3.2 Condiciones generales de diseño para el deshidratador:

El deshidratador se diseña para almacenar 190 kg de bananos cortados en rebanadas. Para las condiciones del aire en el secadero se siguieron las recomendaciones dadas por (Sharma y col., 2003):

- Temperatura interna entre 60 a 70 °C.
- Humedad relativa del aire entre 10 a 20%.

- Dimensiones promedio de una rebanada de banana (producto húmedo): longitud 170 mm, grosor 15 mm, ancho: 30 mm.
- Densidad de la banana que entra al secadero: 850 kg/m³
- Producto inicial: de 100 kg de pulpa de bananos, 76 kg es agua y 24 kg es producto seco.
- Producto final: de 100 kg de pulpa de bananos, 12 kg es agua y 88 kg es producto seco.
- Las bandejas serán construidas con mallas de acero inoxidable con las siguientes dimensiones: largo 0,65 m, ancho 0,86 m, alto 0,04 m.

3.3 Estimación del número de bandejas a introducir en el secador:

En primer lugar se calcula el volumen de la bandeja, se usa el grosor indicado de las bananas como altura, dando como resultado: 0,008385 m³. Se calcula cuantos kilogramos de bananos ingresan en cada bandeja aproximadamente.

$$m_b = \rho_{\text{banana}} x \nabla = 850 x 0.008385 = 7.13 \text{ kg / bandeja}$$

Se calculan cuantas bandejas se deben de construir para poder procesar 190 kg de producto húmedo:

$$N_b = \frac{190 \text{ kg}}{7.13 \text{ kg / bandejas}} = 26,6 \cong 27 \text{ bandejas}$$

Las dimensiones de la cámara de secado serán para 28 bandejas en total.

3.4 Velocidad de secado como una función del contenido de humedad y tiempo de secado:

En (Azharul y col., 2005) desarrollaron un modelo matemático para resolver las ecuaciones de transferencia de calor y masa del secado convectivo de frutas tropicales y efectuó el estudio del comportamiento del secado en trozos de banana. Los datos para 65 °C y 15 % de humedad relativa coinciden con los parámetros recomendados para el producto a deshidratar, por lo que las curvas de velocidad secado vs contenido de humedad; y velocidad de secado vs tiempo podrán ser tomadas en cuenta para predecir el funcionamiento del dispositivo de secado.

Se quiere secar 190 kg de producto, utilizaremos la máxima velocidad de secado recomendada en (Azharul y col., 2005) de 0.028 kg/(kg de materia seca- min) obtenida en la referencia. Se considera un 24 % de materia seca, así que \dot{m}_w , el flujo másico de vapor de agua que pierde el producto a deshidratar y absorbe el aire atmosférico en el deshidratador se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\dot{m}_w = 190 \text{ kg} x 0.028 \frac{\text{kg humedad}}{\text{kgms} - \text{min}} x 0.24 \frac{\text{kgms}}{\text{kg}}$$

$$\dot{m}_w = 1.28 \text{ kg Humedad/min (máximo).}$$

La humedad específica en 3 con una humedad relativa estimada de 17% y considerando constante la temperatura e igual a 65°C se calcula con la ecuación 1.

Por lo tanto el flujo másico de aire seco será:

$$\dot{m}_a = \frac{1.28 \text{ kg de humedad/min}}{0.03352 \text{ kg H}_2\text{O/kg as} - 0.01927 \text{ kg H}_2\text{O/kg as}}$$

$$= 89.82 \text{ kg as / min} = 1.497 \text{ kg as / s}$$

El calor necesario en la fuente:

$$h_1 = 1.005 x 25.5 + 0.01927(2500.9 + 1.82 x 25.5) = 74.71 \text{ kJ / kg}$$

$$h_2 = 1.005 x 65 + 0.01927(2500.9 + 1.82 x 65) = 115.80 \text{ kJ / kg}$$

$$\dot{Q}_{1-2} = 1,497 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \times (115.80 - 74.71) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 61.51 \text{ KW}$$

1 3.5 Características promedio de una rebanada de banana antes y después de deshidratar:

1 De 100 kg de pulpa de bananos, 76 kg es agua y el resto es producto seco. Por lo tanto se calcula la humedad inicial del producto (base seca) a través de la ecuación:

$$H_{bhi} = \frac{76}{24} = 3.2$$

Y el producto final se puede descomponer de la siguiente forma: de 100 kg de pulpa de bananos, 12 kg es agua y el resto es producto seco. Entonces, se calcula la humedad final del producto (base seca) a través de la ecuación:

$$H_{bhf} = \frac{12}{88} = 0.13646$$

Ahora se calcula la masa inicial de una rebanada de banana usando las dimensiones promedio descritas en la sección 3.2:

$$m_{bi} = 850 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 7.65 x 10^{-5} \text{ m}^3 = 0.06503 \text{ kg}$$

Antes de entrar al secador el 24% de la masa inicial es producto seco, entonces:

$m_s = 0.06503 \text{ kg} x 0.24 = 0.01561 \text{ kg}$ de masa seca, la cual es constante durante todo el proceso antes y después del secado.

El proceso de secado reduce el porcentaje de agua de 76% a 12%, lo que representa un 88% de producto seco, así que la masa final de una rebanada de banana después del proceso de secado será:

$$m_{bf} = \frac{m_s}{0.88} = \frac{0.01561}{0.88} = 1.77386 x 10^{-2} \text{ kg}$$

Para el cálculo del volumen de la rebanada de banana deshidratada se considerará las siguientes suposiciones: (1)

la reducción del volumen es igual al volumen de agua evaporada; (2) el material es constituido por una estructura sólida con densidad ρ_s , volumen \forall_s , y de poros ocupados por agua con densidad ρ_{H_2O} y volumen \forall_{H_2O} .

En función a estas suposiciones se aproxima la variación de volumen de una rebanada de banano con la ecuación:

$$\Delta \forall = \left(\frac{H_{bh_i}}{\rho_{H_2O}} - \frac{H_{bh_f}}{\rho_{H_2O}} \right) \times m_s$$

$$\Delta \forall = \left(\frac{3.2}{1000} - \frac{0.13646}{1000} \right) \times 0.01561 \text{ kg} = 4.78 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

Sabemos,

$$\Delta \forall = (\forall_{inicial} - \forall_{final})$$

$$\forall_{final} = (7.65 \times 10^{-5} - 4.78 \times 10^{-5}) = 2.87 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\rho_{final} = \frac{m_{bf}}{\forall_{final}} = \frac{1.77386 \times 10^{-2}}{2.87 \times 10^{-5}} = 618.07 \text{ kg / m}^3$$

4 Resultados y especificaciones técnicas del proceso

Además de las características calculadas para el producto a secar, se requiere especificaciones técnicas que permitan cumplir con todo el proceso. Debido a las limitaciones del artículo los cálculos mostrados se limitan a aspectos psicrométricos sobre el producto a secar. Las especificaciones técnicas adicionales se resumen a continuación. Con base en el sistema de secado extraemos los parámetros de diseño del intercambiador

Potencia: 61.51 KW

Flujo másico: 1,497 kg/s

Se recomienda un ventilador centrífugo con palas inclinadas hacia delante, caudal 3200 CFM contra una caída de presión de 0,6 pulg de H_2O , 3500 RPM, potencia del motor 1/3Hp. Rejilla de suministro de aluminio anodizado, con venas rectas y con control de caudal de 32"x10". Toma de aire fresco de suministro de aluminio anodizado, con venas rectas y con control de caudal de 20"x20". Conductos de aire deberá fabricarse en lámina galvanizada (ASTM A-653), calibre 24, incluye conexiones. El mismo deberá aislarse térmicamente con poliuretano expandido de 2" de espesor.

Usando (Incropera y col., 1999) se recomienda un intercambiador de calor de tipo helicoidal. El mismo consta de dos tubos concéntricos. El de menor radio disipa el calor gracias a un mechero ubicado en su interior, el calor será transferido al flujo de aire, por medio de una superficie amplia que describe la forma de un helicoide rodeando longitudinalmente.

Radio interno: 0,10m

Radio externo: 0,12m

Altura: 1,20m

Espesor: 2mm ambos cilindros (tubos)

El material de ambos tubos será de cobre.

La Aleta será helicoidal de sección transversal rectangular, especificada como sigue:

N° de aletas: 2

Paso: 0,5 m

Área de contacto: 0,5 m².

Espesor: 2mm

Material: cobre

Velocidad de entrega del flujo: 5,6 m/seg.

Caudal: 3200 CFM.

Cámara de secado: Material: fabricado en lámina de acero Inoxidable, calibre 18, calidad (ASTM A-304). Dimensiones: Alto: 2800 mm. Ancho: 860 mm. Profundidad: 1030mm. Aislado térmicamente El mismo deberá aislarse térmicamente con poliuretano expandido de 2" de espesor. Estructura metálica ASTM A-36. Puerta de acero inoxidable ASTM-304. Tornillería de material con calidad ASTM-A193.

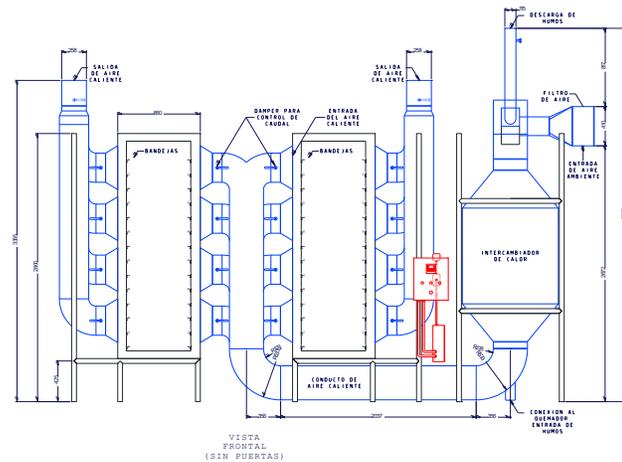


Fig. 4. Esquema general del sistema de secado

5 Conclusiones

Al principio de la investigación uno de los objetivos generales fue evaluar los distintos sistemas de deshidratación para dar con el modelo conveniente de acuerdo a la naturaleza de la fruta a deshidratar y del uso del producto final, con estas dos referencias se procede a la selección del sistema idóneo, estando ubicados en la gama de secaderos por convección observamos que estos generalmente se clasifican en dos grupos según el comportamiento del material sólido dentro del secadero, en un grupo el material a secar está subdividido en partículas que se mueven en el seno del aire, y en el otro, el material permanece estático, el aire tratado circula a través del alimento; estando ubicado en este último nuestro modelo a diseñar, luego la escogencia se basó en la practicidad y costos de construcción sin pasar por alto el mantenimiento.

Se muestra que con las condiciones de diseño establecidas y consideraciones termodinámicas, de transferencia de calor y de masas, es posible diseñar completamente, un deshidratador de banana tipo bandeja.

El particular diseño de la forma del intercambiador de

calor cumple con transferir el calor que se desea entregar al flujo y con la velocidad que este debe llevar para realizar el secado, en cuanto a la capacidad de producción del equipo diseñado se estaría hablando de un ciclo por día, con un tiempo de secado de 8 horas produciendo alrededor del 12% (22,8 kg) de la masa del producto que ingresa al secadero; con esta productividad este modelo apunta a empresas de producción media.

Los resultados de este trabajo sugieren la posibilidad de la construcción de un modelo de menor escala con fines académicos para profundizar el estudio del acondicionamiento del aire y darle mayores alcances a un laboratorio de refrigeración y aire acondicionado.

Referencias

- Azharul Karim, Hawlader MN, 2005, Mathematical modelling and experimental investigation of tropical fruits drying, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 23, No. 48, pp 4914-4925.
- Brennan JG, Butters JR, Cowell AE, Lilly V, 1980, Las operaciones de la ingeniería de los alimentos, segunda edición, Zaragoza, España.
- Cengel Yunus A, Boles Michael A, 2009, Termodinámica, séptima edición, Mc Graw Hill, Mexico.
- Fedeagro, 2010, www.fao.org.
- Incropera Frank, DeWitt David P, 1999, Fundamentos de transferencia de calor, Cuarta edición, Prentice hall, Mexico,
- Kneule Friedrich, 1982, El secado, Enciclopedia de la tecnología química, Técnica de procesos en las Industrias Químicas y Derivados, primera edición en español, Urmo, s.a. de ediciones, Bilbao, España
- Sharma SK, Mulvaney Steven J, Rizvi Syed SH, 2003, Ingeniería de Alimentos, operaciones unitarias y prácticas de laboratorio. Editorial Limusa Wiley, Mexico.

***Muñoz Guerrero, Jesús Adrián:** Ingeniero Mecánico. Magister en Matemática aplicada a la ingeniería. Profesor Asociado. Dedicación exclusiva. Departamento de Ciencias Térmicas. Escuela de Ingeniería Mecánica. Facultad de Ingeniería. ULA.*

***Jinete María Elena:** Ingeniero Mecánico. Instructor. Tiempo completo. Departamento de Ciencias Térmicas. Escuela de Ingeniería Mecánica. Facultad de Ingeniería. ULA. Correo electrónico: maria.e.jinete@gmail.com*

Estudio de la aplicación del proceso de pirolisis en la generación de carbón y remediación de suelo contaminado con petróleo

Strubinger, Adelitza^{1*}; Barragan, Alexais²; Salazar, Paola²; Betancourt, Yeimi²; Alizo, Diego¹

¹ Universidad Simón Bolívar, Departamento de Procesos y Sistemas, Laboratorio de Carbón y Residuales del Petróleo, Caracas, Venezuela.

² Universidad Simón Bolívar, Coordinación de Ingeniería Química, Caracas, Venezuela

*strubingera@usb.ve

Resumen

El desarrollo de la Industria Petrolera ha generado pasivos ambientales, donde una parte importante corresponden a suelos contaminados con petróleo. Son diversas las tecnologías para el tratamiento de suelos y desechos sólidos que contienen hidrocarburos, que incluyen desde fisicoquímicas hasta biológicas. El presente estudio evaluó el potencial del proceso térmico de pirolisis en suelos o biomásas contaminadas con petróleo; con la finalidad de remediar desde dos puntos de vista; reducción de la materia orgánica contaminante y generación "in situ" de carbón como enmienda del suelo. Para ello se aplicó un diseño experimental que evaluó el efecto de variables como temperatura, tiempo, rampa de calentamiento y flujo de arrastre en el análisis inmediato y conversión del material empleando análisis termogravimétrico; así como el cálculo de la energía de activación del proceso pirolítico por los métodos de Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger-Akahira-Sunose. La variable que mayor efecto tiene en %m/m de cenizas, materia volátil y conversión fue la temperatura. Mientras que para maximizar la cantidad de carbón fijo, se requiere de una mínima rampa de calentamiento e incrementar el tiempo de pirolisis. Por otra parte, las energías de activación obtenidas de 20-55 KJ/mol, están asociadas a procesos de volatilización, descomposición y pirolisis de compuestos de baja masa molar. La aplicación del proceso de pirolisis optimizado en el suelo contaminado, permite reducir la materia orgánica o hidrocarburos, en más de un 98% e incrementar el carbón fijo entre 12-53%; obteniendo concentraciones de hidrocarburos debajo de los límites permitidos en el Decreto 2635 de < 1%/m. Estos evidencian la potencialidad del desarrollo de esta tecnología como una alternativa eficiente para mitigar el impacto ambiental y asegurar la restauración de áreas impactadas por la actividad petrolera.

ISBN: 978-980-11-1858-9



9 789801 118589

...

1 Introducción

A través del desarrollo y consolidación de la Industria Petrolera en Venezuela se han generado pasivos ambientales de toda su cadena de valor. Muchos de estos tienen más de 40 años y forman parte del manejo y disposición inadecuado de los desechos y residuos propios de sus operaciones. Una parte importante corresponden a suelos contaminados con hidrocarburos y diferentes componentes del petróleo. Esta contaminación tiene un efecto directo en la biota, ya que el petróleo contiene compuestos químicos tóxicos que producen daños a plantas, animales y los humanos. En este contexto es requerido el desarrollo de nuevas tecnologías eficientes y económicas que permitan mitigar el impacto ambiental generado, asegurando especialmente la restauración de las áreas impactadas por la actividad petrolera.

En la actualidad son diversas las tecnologías para el tratamiento de suelos y desechos sólidos que contienen hidrocarburos, las cuales incluyen desde fundamentos físico-químicos hasta biológicos. Entre los objetivos establecidos en estas tecnologías se incluyen la destrucción, modificación o inmovilización de los agentes contaminantes, así como la reducción de la cantidad de material contaminado (Velasco Ty col., 2002). Estas técnicas pueden ser “*in situ*” (menor costo, bajo impacto ambiental inducido) o “*ex situ*” (generalmente asociadas a alto costo), estas últimas se destacan por su efectividad, dado que el suelo contaminado es físicamente eliminado y el suelo nuevo que se incorpora se homogeniza con el anterior no contaminado, controlando mejor el proceso (Coria 2007, Romaniuk y col., 2007).

Entre las diferentes tecnologías reportadas se incluyen los tratamientos térmicos como la incineración y desorción térmica. Su efectividad dependen de innumerables factores, entre ellos, las características agronómicas, topográficas y microbianas, así como características y composición de los residuos aplicados, condiciones climáticas, entre otras (Romaniuk y col., 2007, Ercoli y col., 2000).

En la actualidad no se ha estudiado el potencial de obtener carbón o biocarbón directamente de las mezclas de suelos y desechos contaminados con petróleo. El biocarbón se obtiene tras la descomposición de residuos orgánicos o biomásas a través de tratamientos térmicos en atmósfera reducida de oxígeno; tales como la pirolisis. Algunas investigaciones han reportado que la incorporación del biocarbón al suelo puede mejorar sus propiedades, tales como la retención de humedad, aumento de la actividad microbiana y la producción agrícola (Ogbonnaya y col., 2013, Lehmann y col., 2009, Manyà, 2012).

Entre las diferentes aplicaciones encontradas para los productos de la pirolisis, se encuentra el uso del carbón o biocarbón como secuestrante de carbono (disminución de la propagación de gases de efecto invernadero) y en los suelos para mantener o mejorar la fertilidad de los mismos (Lehmann y col., 2009, Spokas y col., 2011). Las características del biocarbón dependerán principalmente de las

condiciones a las cuales se tenga la biomasa inicialmente. El biocarbón es usado para mejorar los suelos, debido a que se consigue mejorar algunas de sus propiedades agrícolas que lo hace ser más productivo, tales como: la densidad aparente, textura, morfología, capacidad de retención del líquido, tiempo de crecimiento en plantas, disminución de la propagación de hongos en el suelo, entre otras (Abenza y col., 2012).

A partir de la producción del biocarbón se puede conseguir la valoración de residuos de industrias tal como el coque petrolero. Se han llevado a cabo múltiples trabajos que sostienen la practicidad de la producción de biocarbón, por ejemplo; Yanai y col., (2007) demostraron que al usar biocarbón proveniente de los residuos biológicos municipales se lograba una disminución de la cantidad de NO₂ en suelo con ceniza volcánica húmeda. Mientras que Abenza y Alcañiz (2012) reportaron que al usar varios tipos de biocarbón se obtenían mejoras a nivel del suelo tales como el aumento de su nutrición debido a mayor absorción de líquido y nutrientes.

Sin embargo, son pocas las publicaciones que evalúen el potencial de tratar térmicamente los suelos o biomásas contaminadas con petróleo; esto con la finalidad de lograr la remediación desde dos puntos de vista; (1) la reducción de la materia orgánica contaminante y (2) la generación “*in situ*” de carbón que podría mejorar la fertilidad de los suelos. Es por esto que se ha aplicado un diseño estadístico de experimento del tipo multifactorial, con el objetivo de evaluar el efecto de variables como temperatura, tiempo, rampa de calentamiento y flujo de arrastre en la pirolisis de suelos altamente contaminados con crudos aplicando el análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas del inglés “*ThermoGravimetryAnalysis*”) ha sido ampliamente usado el estudio de los efectos de parámetros asociados a los procesos térmicos como la pirolisis sobre las propiedades físico-químicas (Ronsse y col., 2013, Mani y col., 2010, Kim y col., 2012) y cinética (Dong y col., 2005, Sait y col., 2012, Ceylan y col., 2014, Veksha y col., 2014) de diferentes materiales; específicamente en la evaluación de procesos pirolíticos de biomásas para la generación de biocarbón.

La pirolisis es el principal proceso de conversión termoquímica anaeróbica que conduce a tres clases de productos: gases (no condensables, vapores condensables), líquidos (bio-petróleo y alquitranes), y sólidos (cenizas o carbón) (Spokas y col., 2011). Existen diferentes tipos de pirolisis los cuales se clasifican atendiendo a la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final en: carbonización, pirolisis convencional o lenta, pirolisis rápida, pirolisis flash de gases y líquidos, pirolisis ultra rápida, pirolisis a vacío, hidro-pirolisis y metano pirolisis; en la Tabla 1 se presenta un resumen de los parámetros característicos de cada uno de los tipos de pirolisis (Spokas y col., 2011).

Tabla 1. Tipos de pirolisis en función del tiempo de residencia, velocidad de calentamiento, temperatura y productos obtenidos (Spokas y col., 2011).

Proceso	Tiempo de Residencia	Velocidad de Calentamiento	Temperatura (°C)	Productos
Carbonización	Días	Muy lenta	400	Gas, líquido y biocarbón
Convencional	5-30 min	Lenta	600	Bioaceites
Rápida	0,5-5 seg	Muy rápida	650	Bioaceites
Flash (líquido)	< 1 seg	Rápida	< 650	Bioaceites
Flash (gas)	< 1 seg	Rápida	< 650	Químicos y gas
Ultrarápida	<0,5 seg	Muy rápida	1000	Químicos y gas
Vacío	2-30 seg	Media	400	Bioaceites
Hidropirólisis	< 10 seg	Rápida	< 500	Bioaceites
Metanopirólisis	< 10 seg	Rápida	>700	Químicos

Para el enfoque de la producción de carbón o biocarbón, se emplea mayormente la pirolisis lenta, que es una técnica que utiliza intervalos de temperatura de 350-700°C, rampas de calentamiento lento de 1-100°C/s, y tiempos de residencia largos (minutos a horas) (Spokas y col., 2011). Este proceso de conversión termoquímica ofrece una manera flexible y simple de convertir la biomasa o materia orgánica en combustibles y productos químicos (Yanai y col., 2007).

En el estudio del proceso de pirolisis por el TGA para la generación de carbón a partir de un suelo altamente contaminado con petróleo, se seleccionó como variables de respuesta el análisis inmediato, el cual comprende una serie de cálculos que permiten determinar la humedad, el contenido de material volátil, carbón fijo y ceniza en materiales carbonosos. Estos ensayos son regularmente ejecutados por normativas ASTM (por sus siglas del inglés “American Society for Testing Materials”), las cuales requieren de una cantidad importante de muestra y de tiempo para su ejecución. Sin embargo, en el presente estudio se ha empleado la técnica de TGA, basada en el trabajo de Mayoral y col., (2001) porque permite obtener los valores mencionados de una manera eficaz al ser rápido, exacto y de resultados confiables.

El proceso de análisis se realiza bajo atmósfera de nitrógeno para garantizar un ambiente no oxidante; donde el porcentaje de carbón fijo se determina por diferencia realizando el balance presentado en la ecuación 1 (García y col., 2013):

$$\%FC = 100 - (\%Cenizas + \%VM) \quad (Ec. 1)$$

En la cual %FC, %Cenizas y %VM representan el porcentaje en masa de carbón fijo, ceniza y materia volátil. Las masas se determinan a partir de los termogramas, donde la pérdida por humedad se obtiene a temperaturas por debajo de 150°C (García y col., 2013), la materia orgánica volátil corresponde a las pérdidas de masa hasta 900°C (Ottaway, 1982). Finalmente luego de enfriar y cambia la atmósfera a aire se determina el contenido de cenizas, correspondiente a la masa final a 850°C bajo una atmósfera de Oxígeno (Ottaway 1982).

A partir de los diferentes Termogramas se obtienen los datos cinéticos asociados a los procesos de pirolisis del crudo presente como contaminante en el suelo. En la literatura se han reportado diferentes métodos para estimación de los mismos, a continuación se presentan los empleados en el presente estudio. el primero, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), donde la cinética de la reacción es descrita por la ecuación 2 (Lin y col.,):

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{AE}{Rg(x)} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (Ec. 2)$$

Donde T es la temperatura absoluta (K), A el factor de frecuencia (min^{-1}), R la constante de los gases (8.314 J/molK), β la rampa de calentamiento (K/min) y E la energía de activación. Cuando se grafica $\ln(\beta)$ versus $1/T$ para valores distintos de conversión α , es posible obtener la energía de activación a partir de la pendiente.

El segundo método es el de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) el cual está representado por la ecuación 3:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{Eg(x)} \right) \frac{E}{RT} \quad (Ec. 3)$$

Al graficar $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ para un valor constante de α se evalúa la energía de activación con la pendiente de la línea recta.

2 Metodología experimental

El procedimiento se dividió en tres fases; la preparación preliminar de la muestra contaminada de petróleo; la aplicación del diseño estadístico factorial 2^4 para la evaluación del proceso de pirolisis por análisis termogravimétrico y la determinación de la energía de activación del proceso pirolítico.

2.1. Preparación de la muestra

La muestra empleada es un suelo contaminado con petróleo

...

proveniente de una fosa de disposición de desechos de la actividad de exploración y producción de la industria petrolera, el cual tiene una concentración de hidrocarburos totales de petróleo de $6,9 \pm 0,2$ % m/m. Este fue secado a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ en un horno de calentamiento (WTB Binder 78532). Una porción de 2 kg, homogeneizada y representativa fue tamizada a $< 2\text{mm}$.

2.2. Diseño experimental por análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de la muestra contaminada con petróleo se realizó empleando un equipo TA Instruments Q500. Previo a cualquier experiencia de evaluación de patrones muestras de suelo contaminado, se realizó la calibración de temperatura y la balanza siguiendo las normativas ASTM E1582 (2004) y ASTM E2040 (2008) respectivamente.

Para la determinación del efecto de diferentes variables en el contenido de carbón fijo, cenizas y materia volátil en la pirólisis de suelos contaminados, se realizó un diseño factorial 2^4 con triplicados empleando el programa de análisis estadístico Statgraphics®, se evaluó las variables de temperatura, tiempo, flujo de gas de arrastre y rampa de calentamiento.

Para cada variable estudiada se fijaron dos condiciones o niveles, para la temperatura los valores considerados fueron 350°C y 650°C , para el tiempo valores de 15 min y 80 min, las rampas de calentamiento se fijaron en $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y los flujos de N_2 tomaron valores de 30 mL/min y 100 mL/min. En la Tabla 2 se presentan las 16 combinaciones de los dos niveles de las diferentes variables las cuales se ejecutaron por triplicado, en un diseño aleatorizado en condiciones de reproducibilidad, para un total de 48 corridas. Posterior a la aplicación del proceso pirolítico se realizó el análisis inmediato a las muestras de suelo contaminadas y ya pirolizadas.

Tabla 2. Combinación de niveles y factores estudiados en la pirolisis de suelo contaminado

ID Corridas	Temperatura $^\circ\text{C}$	Rampa $^\circ\text{C}/\text{min}$	Tiempo min	Flujo de N_2 ml/min
350_5_15_30	350	5	15	30
350_5_15_100	350	5	15	100
350_5_80_30	350	5	80	30
350_5_80_100	350	5	80	100
350_20_15_30	350	20	15	30
350_20_15_100	350	20	15	100
350_20_80_30	350	20	80	30
350_20_80_100	350	20	80	100
650_5_15_30	650	5	15	30
650_5_15_100	650	5	15	100
650_5_80_30	650	5	80	30
650_5_80_100	650	5	80	100
650_20_15_30	650	20	15	30
650_20_15_100	650	20	15	100
650_20_80_30	650	20	80	30

650_20_80_100	650	20	80	100
---------------	-----	----	----	-----

La Tabla 3 se presenta el programa de calentamiento aplicado para la ejecución de los análisis inmediatos por TGA (Mayoral y col., 2001). Con la finalidad de garantizar la veracidad de los resultados obtenidos se realizaron corridas con los patrones certificados de *Coal Standard 1775*, *Coal Standard 1774*, provenientes de la Industria Alpha Resources Inc. 3090 Johnson Road Stevensville, MI 49127.

Tabla 3. Programa del analizador termogravimétrico para realizar el análisis de volátiles, cenizas y carbón fijo.

Paso	Parámetro
1	Flujo de N_2 a 60.0 mL/min
2	Equilibrar temperatura a $100,00^\circ\text{C}$
3	Mantener isoterma por 1,00 min
4	Rampa de $50,00^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $950,00^\circ\text{C}$
5	Mantener isoterma por 2,00 min
6	Rampa de $50,00^\circ\text{C}/\text{min}$ a $450,00^\circ\text{C}$
7	Flujo de O_2 60.0 mL/min
8	Mantener isoterma por 2,00 min
9	Rampa de $50,00^\circ\text{C}/\text{min}$ a $800,00^\circ\text{C}$
10	Mantener isoterma por 3,00 min
11	Enfriar a $50,00^\circ\text{C}$

2.3. Análisis de parámetros cinéticos

A partir de los Termogramas realizados a diferentes rampa de calentamiento ($5, 20$ y $50^\circ\text{C}/\text{min}$) se obtiene el valor de β (K/min), empleando las tablas de conversión y con los valores de temperatura se realizó la gráfica correspondiente al método cinético empleado: Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Para el primero se graficó $\ln(\beta)$ versus $1/T$ y la pendiente será igual a $(-0,052E_a/R)$; en tanto que para el segundo, al graficar $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ la pendiente tendrá un valor igual a $(-E/R)$. Una vez conocidas las respectivas pendientes se determinó el valor de la energía de activación (E_a) para el proceso de pirolisis en el suelo contaminado con petróleo.

3 Resultados y discusiones

El análisis inmediato de los materiales de referencia certifi-

cados presentados en la Tabla 4 permite verificar la aplicación y uso de la técnica de TGA; los mismos fueron ejecutados por triplicado en condiciones de reproducibilidad para cada uno de los patrones. Para la determinación de % m/m de carbón fijo y materia volátil las diferencias con los valores certificados fueron en todos los casos <10%. Mientras que para el contenido de cenizas el patrón 2774 reportó una diferencia de 10,3% y el 2775 de solo 1,1%. La aplicación del TGA permite reducir el tiempo de los análisis de varias horas (~24-48 H) a solo 90 min. Además, solo son requeridos unos pocos miligramos de muestra para la ejecución de cada uno de los ensayos.

La Tabla 5 presenta los resultados obtenidos del análisis inmediato (% m/m de volátiles, cenizas y carbón fijo), de la muestra contaminada con crudo, el cual fue ejecutado por quintuplicado. En los cuales se puede observar el alto contenido de materia orgánica volátil, la cual es mayormente atribuida a la cantidad de hidrocarburos totales del petróleo; así como el alto porcentaje de cenizas y la mínima cantidad de carbón fijo. Todos estos resultados característicos de un suelo petrolizado o altamente contaminado con petróleo.

Tabla 4. Análisis inmediato de los patrones certificados

	% m/m de Volátiles	% m/m de Cenizas	% m/m Carbón Fijo
2775			
Valor Obtenido	31,2 ± 0,1	16,5 ± 0,1	52,3 ± 0,1
Valor Certificado	30,92	16,63	52,45
Δ, %	0,95	1,1	0,23
2774			
Valor Obtenido	42,3 ± 0,2	5,2 ± 0,1	52,5 ± 0,2
Valor Certificado	38,62	5,77	55,61
Δ, %	9,5	10,3	5,5

Tabla 5. Análisis inmediato de la muestra contaminada con crudo ejecutada por quintuplicado

	Promedio ± Desviación Estándar	Coefficiente de Variación, %
% m/m de Volátiles	6,4 ± 0,2	3,8
% m/m de Cenizas	93,0 ± 0,3	0,32
% m/m Carbón Fijo	0,60 ± 0,06	9,6

En relación con los procesos de pirolisis, en la Figura 1 se presenta un termograma característicos de la curva de pirolisis del suelo contaminado para la corrida 650_5_15_30. Se puede observar que el mayor porcentaje de materia orgánica se pierde para temperaturas inferiores a los 550°C. Además las pérdidas de masa con el incremento de la temperatura se presentan mayormente en dos rangos de temperatura, entre 150-300°C y 350-550°C. Esto es característico de los procesos de pirolisis de hidrocarburos, donde el primer intervalo corresponde a los compuestos volátiles. Mientras que el segundo intervalo son hidrocarburos de mayor masa molar y punto de ebullición. En el caso de la muestra en estudio, ambas fracciones se encuentran en la misma proporción. En cualquiera de los casos, este termograma permite fijar una temperatura máxima de pirolisis entre 500-550°C.

En la Tabla 6 se observan los porcentajes de material pirolizado en cada una de las corridas del diseño experimental. El máximo porcentaje de material pirolizado de 6,6 ± 0,3% m/m para una temperatura de pirolisis de 650°C corresponde con el contenido inicial de materia orgánica reportada en la muestra de 6,4 ± 0,2% (ver Tabla 5), lo cual indica que se alcanzó el 100% de pirolisis de la materia orgánica presente en el suelo contaminado.

Para evaluar el efecto de la variación de parámetros como la rampa de calentamiento, flujo de gas de arrastre, temperatura y tiempo de pirolisis, sobre la cantidad de material pirolizado y análisis inmediato, se realizó un análisis de la varianza simple (ANOVA) en los resultados presentados en la Tabla 6 y Tabla 7; como son el porcentaje de cenizas, volátiles, carbón fijo y conversión de la pirolisis.

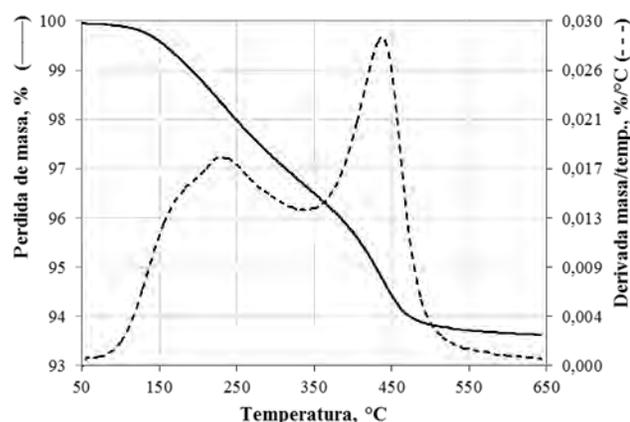


Figura 1. Termograma característico de la pirolisis de suelo contaminado (corrida 650_5_15_30).

Tabla 6. Porcentaje de pérdidas por pirolisis y volátiles para cada una de las combinaciones de los niveles y variables estudiados¹.

ID Corridas	% m/m Perdida por pirolisis	% m/m de Volátiles
350_5_15_30	3,9 ± 0,1 (3,1 %)	2,6 ± 0,2 (6,2 %)
350_5_15_100	3,8 ± 0,2 (4,1 %)	2,9 ± 0,2 (7,3 %)
350_5_80_30	4,3 ± 0,2 (5,5 %)	2,1 ± 0,1 (5,3 %)
350_5_80_100	4,2 ± 0,2 (4,3 %)	2,1 ± 0,1 (5,4 %)
350_20_15_30	3,8 ± 0,1 (2,8 %)	2,7 ± 0,1 (3,8 %)
350_20_15_100	3,9 ± 0,1 (2,2 %)	2,7 ± 0 (1,5 %)
350_20_80_30	4,2 ± 0,1 (2,9 %)	2,0 ± 0,1 (4,1 %)
350_20_80_100	4,2 ± 0,2 (5,7 %)	2,1 ± 0,1 (7,1 %)
650_5_15_30	6,1 ± 0,3 (5,4 %)	0,14 ± 0,03 (18 %)
650_5_15_100	6,0 ± 0,3 (5,5 %)	0,17 ± 0,03 (20 %)
650_5_80_30	6,6 ± 0,3 (4,5 %)	0,13 ± 0,02 (19 %)
650_5_80_100	6,2 ± 0,2 (2,7 %)	0,11 ± 0,01 (6,4 %)
650_20_15_30	6,5 ± 0,1 (1,7 %)	0,18 ± 0,03 (18 %)
650_20_15_100	6,3 ± 0,1 (2,3 %)	0,13 ± 0,02 (12 %)
650_20_80_30	6,5 ± 0,1 (0,8 %)	0,17 ± 0,01 (3,4 %)
650_20_80_100	6,4 ± 0,3 (4,3 %)	0,10 ± 0,01 (6,4 %)

¹Los resultados presentados corresponde al promedio ± desviación estándar (coeficiente de variación) de los triplicados de las corridas en diferentes condiciones de operación.

Cabe destacar que se quiere evaluar el efecto de estos parámetros con la finalidad de aplicar un tratamiento térmico por pirolisis en el suelo contaminado que permita maximizar la cantidad de carbón fijo obtenido y la cantidad de materia orgánica pirolizada. De los resultados presentados en la Tabla 7 se puede observar que la aplicación de la pirolisis en el suelo contaminado, cualquiera sea los parámetros empleados, permitieron incrementar el contenido de carbón fijo de $0,60 \pm 0,06\%$ (ver Tabla 5) a valores entre $0,7-0,9\%$; es decir en un 12 a 53%, cumpliendo con el objetivo de obtener más carbón que puede ser de beneficio para los suelos y menos materia orgánica asociada a los hidrocarburos para reducir su peligrosidad.

Tabla 7. Porcentaje de ceniza y carbón fijo para cada una de las combinaciones de los niveles y variables estudiados¹.

ID Corridas	% de Cenizas	% Carbón Fijo
350_5_15_30	96,7 ± 0,2 (3,1 %)	0,75 ± 0,02 (3,1 %)
350_5_15_100	96,4 ± 0,3 (9,6 %)	0,75 ± 0,07 (9,6 %)
350_5_80_30	97,1 ± 0,1 (4,6 %)	0,84 ± 0,04 (4,6 %)
350_5_80_100	97,1 ± 0,1 (8,5 %)	0,85 ± 0,07 (8,5 %)
350_20_15_30	96,6 ± 0,1 (6,2 %)	0,76 ± 0,05 (6,2 %)
350_20_15_100	96,5 ± 0,1 (4,6 %)	0,74 ± 0,03 (4,6 %)
350_20_80_30	97,1 ± 0,1 (4 %)	0,88 ± 0,04 (4 %)
350_20_80_100	97,1 ± 0,2 (6,2 %)	0,80 ± 0,05 (6,2 %)
650_5_15_30	99,1 ± 0 (5,9 %)	0,73 ± 0,04 (5,9 %)
650_5_15_100	98,9 ± 0,2 (18 %)	0,92 ± 0,17 (18 %)
650_5_80_30	99,0 ± 0,1 (5,7 %)	0,83 ± 0,05 (5,7 %)
650_5_80_100	99,1 ± 0 (2 %)	0,75 ± 0,01 (2 %)
650_20_15_30	99,1 ± 0,1 (4,5 %)	0,73 ± 0,03 (4,5 %)
650_20_15_100	99,15 ± 0,02 (1,8 %)	0,71 ± 0,01 (1,8 %)
650_20_80_30	99,16 ± 0,03 (2,1 %)	0,67 ± 0,01 (2,1 %)
650_20_80_100	99,2 ± 0,1 (7,4 %)	0,72 ± 0,05 (7,4 %)

¹Los resultados presentados corresponde al promedio ± desviación estándar (coeficiente de variación) de los triplicados de las corridas en diferentes condiciones de operación.

A partir del análisis estadístico se obtienen los diagramas de Pareto, los cuales se pueden observar de la Figura 2 a la Figura 4, para el contenido de material pirolizado, materia volátil, carbón fijo y contenido de cenizas, respectivamente. En estos es posible evaluar las diferencias estadísticamente significativas entre las medias de cada una de las variables para las diferentes condiciones o niveles; si estas resultan ser diferentes entonces el mismo tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el parámetro o variable en estudio.

En la Figura 2 se puede observar en orden descendente la importancia de la influencia de las variables, donde la temperatura demostró tener la mayor contribución sobre la obtención del material pirolizado, ya que superó el límite del efecto estandarizado, seguido del tiempo de pirolisis. De la misma es descartado que las otras variables tuvieran algún efecto estadísticamente significativo. Por tanto se observa

como la muestra pirolizada depende básicamente del tiempo y temperatura, siendo un efecto positivo, debido a que un incremento en las variables o parámetros, produce un incremento en la respuesta, en este caso la conversión del proceso o cantidad de material pirolizado.

La Figura 3 determina la influencia relevante de la temperatura y el tiempo de pirolisis en la obtención de la materia volátil, así como también la combinación de dichas variables descartando que los factores de flujo de gas de arrastre y rampa de calentamiento tuvieran alguna contribución estadísticamente significativa en el mismo. Se tiene un efecto negativo de la temperatura y tiempo, según lo esperado, lo que indica que una disminución de estas variables favorece la cantidad de material volátil obtenido.

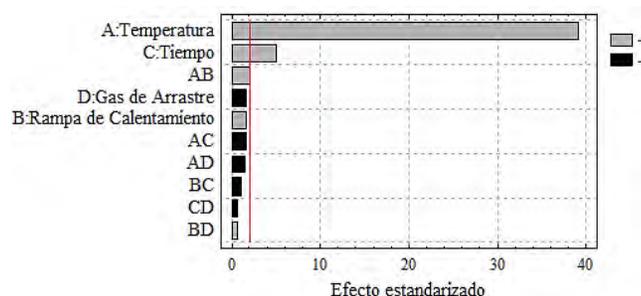


Figura 2. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre el porcentaje de material pirolizado.

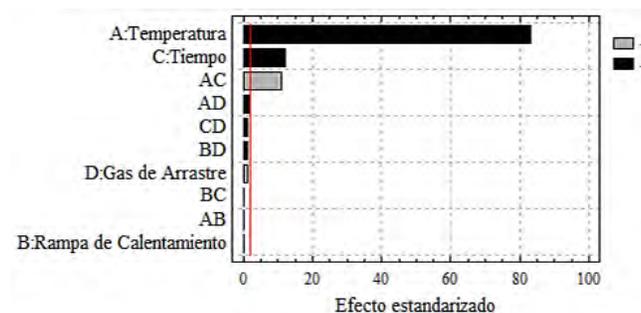


Figura 3. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre el porcentaje de material volátil.

Por otro lado en la Figura 4 se puede observar la influencia positiva de la temperatura y tiempo de pirolisis en la obtención del porcentaje de cenizas, sin embargo la interacción de las mismas tiene una contribución negativa en la variable de respuesta. Se observa también una disminución en las restantes variables de flujo de gas de arrastre y rampa de calentamiento, por lo que se puede afirmar que estas últimas no tienen ningún efecto significativo en el contenido de cenizas del suelo contaminado y pirolizado.

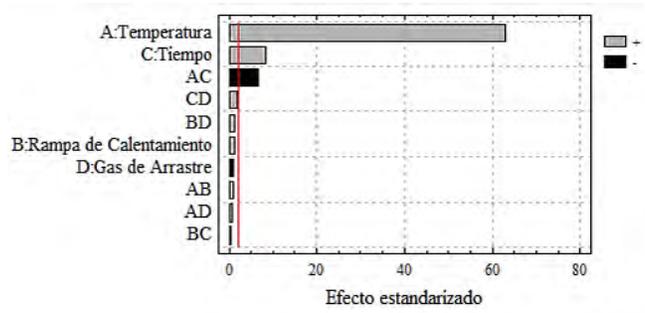


Figura 4. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre el porcentaje de cenizas.

De estos se puede concluir que con la finalidad de reducir el contenido de cenizas y materia volátil, esta última mayormente asociada al contenido de hidrocarburo en la muestra; así como incrementar el material pirolizado, el parámetro que mayor influencia tiene es la temperatura, la cual debe maximizarse en cualquiera de los casos. Un incremento de la temperatura, favorece la volatilización de compuestos orgánicos de baja masa molecular y la pirolisis de aquellos con mayor masa molecular. Fundamentalmente se promueven reacciones de coquización interna de la muestra, y de esta manera se rompen las cadenas de hidrocarburos internas, dándose un proceso de *cracking* retardado (Hernandez 2009).

Finalmente en la Figura 5 se pueden observar ciertos cambios en el diagrama, en primer lugar un crecimiento en el límite del efecto estandarizado, además de un aumento en la influencia del número de variables ya que se puede notar una mayor contribución de la rampa de calentamiento y de las interacciones entre temperatura, tiempo de pirólisis y la rampa. En este sentido para obtener un mayor rendimiento en carbón fijo, que es el principal interés de esta investigación, es necesario considerar el efecto de la rampa de calentamiento. En general, una menor rampa de calentamiento permitirá obtener una mayor cantidad de carbón fijo. En cualquiera de los casos, se debe resaltar que el flujo de gas de arrastre no representa una variable importante para maximizar el carbón fijo o la cantidad de materia pirolizada.

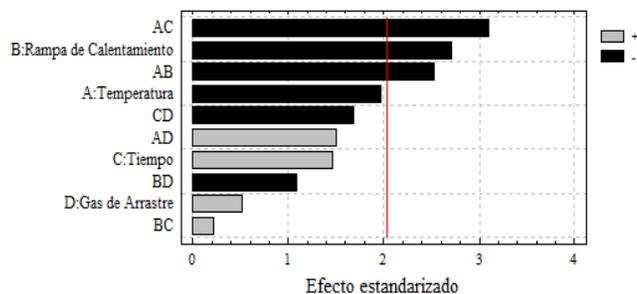


Figura 5. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre el porcentaje de carbón fijo.

Con los resultados obtenidos del diseño estadístico de expe-

rimento, se realizaron las gráficas de superficies de respuestas estimadas para las variables estudiadas (materia pirolizada o conversión del proceso, materia volátil, carbón fijo y cenizas); fijando los parámetros de optimización en maximizar la cantidad de material pirolizado y carbón fijo, y minimizando el contenido de cenizas y materia volátil. Estos diagramas permiten apreciar el comportamiento del carbón fijo respecto de la rampa de calentamiento y tiempo de pirolisis en relación a las temperaturas empleadas en el estudio. En la Figura 6 se evidencia que para optimizar la cantidad de carbón fijo obtenida, se debe fijar una mínima rampa de calentamiento, con la finalidad de minimizar el efecto de la temperatura de pirólisis. Esta puede ser fijada considerando solo la temperatura promedio donde se piroliza la mayor cantidad de materia orgánica (ver Figura 1), la cual se encuentra entre 450-500°C.

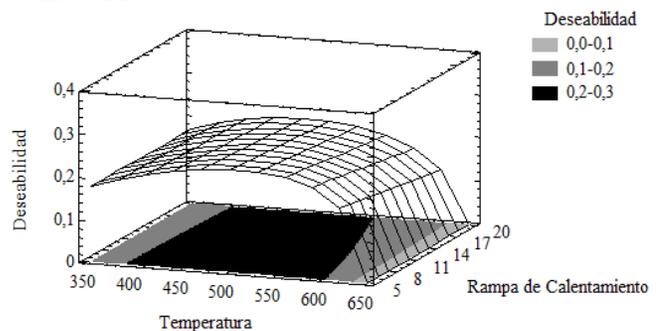


Figura 6. Superficie de respuesta estimada de temperatura vs rampa de calentamiento para la maximización del carbón fijo (Tiempo: 80 min & N₂: 30 mL/min).

Estos resultados pueden ser asociados a los presentados en la Figura 7, donde se encuentra la superficie de respuesta estimada para las variables de temperatura y tiempo. En general, para optimizar la cantidad de carbón fijo debe incrementarse el tiempo de pirólisis, fijando la temperatura y rampa como se discutió previamente.

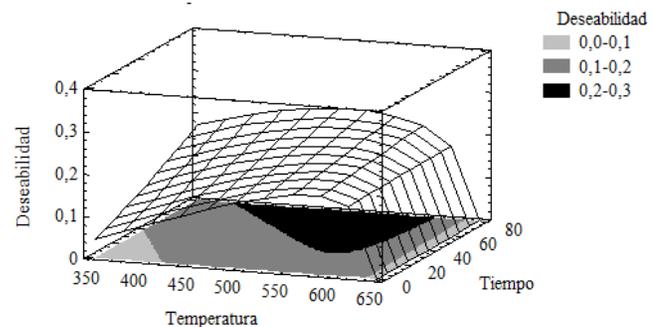


Figura 7. Superficie de respuesta estimada de temperatura vs tiempo para la maximización del carbón fijo (rampa de calentamiento: 5°C/min & N₂: 30 mL/min).

Por tanto, para la matriz de suelo contaminado con hidrocarburos estas condiciones óptimas de pirolisis permiten reducir la materia orgánica, en este caso principalmente hi-

...
 drocarburos, por debajo de los límites permitidos en el Decreto 2635 (1998) de < 1% m/m e incrementar el contenido de carbón fijo que podría mejorar las condiciones de fertilidad del suelo. Estos resultados evidencia la potencialidad en el desarrollo de esta tecnología como una alternativa eficiente que permitan mitigar el impacto ambiental y asegurando la restauración de áreas impactadas por la actividad petrolera. Por otra parte, para la determinación de la energía de activación del proceso de pirolisis por los métodos de iso-conversión de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS); en las Tabla 8 y Tabla 9 se adjuntan todos los datos empleados en la aplicación de los modelos y los valores de energía de activación, Ea, en kJ/mol, calculados a los diferentes grado de conversión, α .

Tabla 8. Datos para análisis cinético de pirolisis según método Flynn-Wall-Ozawa¹.

β (K/min)	α	T (K)	LN(β)	1/T (1/K)	Pendiente	r ²	Ea (kJ/mol)
5	0,02	515,2	1,61	0,0041			
20	0,02	547,1	3,00	0,0036			
50	0,02	576,9	3,91	0,0033	-2748,6	0,999	21,72
5	0,03	573,7	1,61	0,0033			
20	0,03	611,2	3,00	0,0030			
50	0,03	654,5	3,91	0,0026	-3274,0	0,992	25,87
5	0,04	641,7	1,61	0,0027			
20	0,04	683,2	3,00	0,0024			
50	0,04	723,3	3,91	0,0022	-4697,1	0,998	37,12
5	0,05	692,7	1,61	0,0024			
20	0,05	729,2	3,00	0,0022			
50	0,05	763,1	3,91	0,0020	-6743,9	0,997	53,30

¹ Los resultados presentados corresponde al promedio de los triplicados de las corridas.

Tabla 9. Datos para análisis cinético según método Kissinger-Akahira-Sunose¹.

β (K/min)	α	T (K)	Ln(β/T^2)	1/T (1/K)	Pendiente	r ²	Ea (kJ/mol)
5	0,02	515,2	-10,88	0,0041			
20	0,02	547,1	-9,61	0,0036			
50	0,02	576,9	-8,80	0,0033	-2480,2	0,998	20,62
5	0,03	573,7	-11,09	0,0033			
20	0,03	611,2	-9,83	0,0030			
50	0,03	654,5	-9,06	0,0026	-2900,7	0,988	24,12
5	0,04	641,7	-11,32	0,0027			
20	0,04	683,2	-10,06	0,0024			
50	0,04	723,3	-9,26	0,0022	-4211,7	0,996	35,02
5	0,05	692,7	-11,47	0,0024			
20	0,05	729,2	-10,19	0,0022			
50	0,05	763,1	-9,36	0,0020	-6179,8	0,997	51,38

¹ Los resultados presentados corresponde al promedio de los triplicados de las corridas.

Mientras que en la Figura 8 y Figura 9 se muestra las líneas de regresión obtenidas con los modelos de FWO y KAS, respectivamente. Todos los coeficientes de correlación obtenidos en las regresiones lineales fueron mayores a 0,99; lo cual indica un buen ajuste entre los datos. Mientras que los valores de energía de activación obtenidos tienen en cualquiera de los casos diferencias menores al 7%, entre los resultados obtenidos por los dos métodos de cálculo empleados, por lo que podemos afirmar que son comparables. A partir de los resultados, puede decirse que en el proceso de pirolisis, la energía de activación varía en el rango de 20 a 55 kJ/mol. El valor mínimo de Ea corresponde al grado de conversión, α , menor; y se observa un incremento proporcional entre la Ea y los grados de conversión. Este comportamiento es probable que se produzca por un proceso que involucra múltiples reacciones paralelas; generalmente la energía de activación menor está asociada a las reacciones iniciales, mientras que la mayor energía de activación es dominante hacia el final de los procesos térmicos de reacción asociados a hidrocarburos (Nassar y col., 2013).

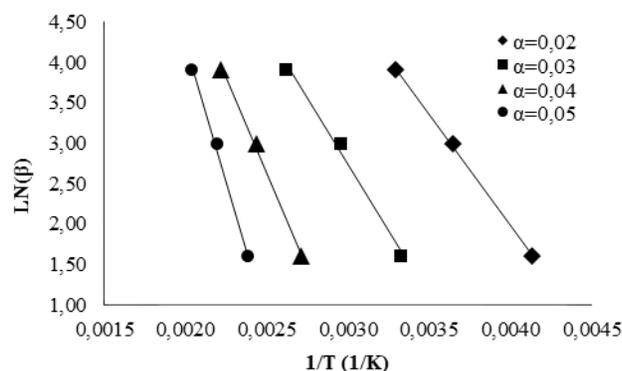


Figura 8. Cálculo de energía de activación por método Flynn-Wall-Ozawa.

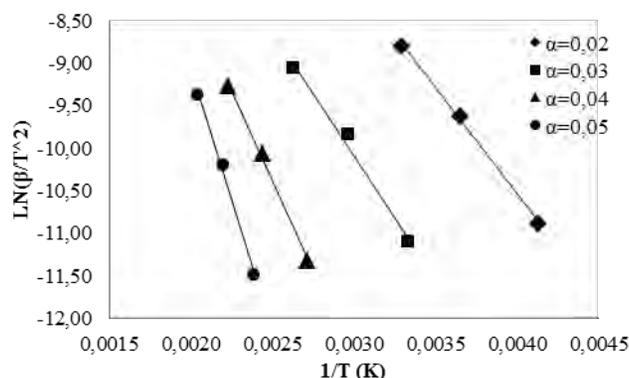


Figura 9. Cálculo de energía de activación por método Kissinger-Akahira-Sunose.

En general, la energía de activación es representada en función de la conversión del crudo en el suelo contaminado, donde se pueden distinguir tres regiones: (1) Intervalo bajo

de energía de activación (50–80 kJ/mol), atribuida principalmente a una descomposición de fracciones livianas, volatilización de crudo y el craqueo de los componentes de menor masa molar, principalmente asociados a los grupos alquílicos enlazados a las moléculas de compuestos poliaromáticos; (2) Intervalo de energía de activación media (80–190 kJ/mol), debido a las reacciones de craqueo térmico de anillos poliaromáticos y (3) Intervalo de energía de activación alta (>190 kJ/mol), atribuido a las reacciones que conducen a la formación de residuos de carbono como resultado de craqueo severo a altas temperaturas (Nassar y col., 2013). En base a estos datos, se puede afirmar que por las energías de activación obtenidas, los procesos que se están dando en la pirólisis de suelo contaminado son atribuidos mayormente al intervalo de baja de energía de activación.

4 Conclusiones

El análisis inmediato de los materiales de referencia certificados evidenció la factibilidad de aplicar la técnica de análisis termogravimétrico, para la determinación de % m/m de carbón fijo, materia volátil y cenizas; con un menor tiempo de análisis y solo unos miligramos de muestra.

El análisis de los termogramas permite determinar las principales pérdidas de peso en la muestra, observadas entre 150–300°C y 350–550°C, característica de los procesos de pirolisis de hidrocarburos. Además, el análisis del diseño estadístico de experimento reporta que para reducir el contenido de cenizas y materia volátil (principalmente hidrocarburos); así como incrementar el material pirolizado o conversión del proceso, el parámetro que tiene mayor influencia es la temperatura, la cual puede fijarse a partir del análisis del termograma. Para la muestra en estudio se puede establecer entre 450–500°C.

La aplicación de la pirolisis en el suelo contaminado, permite incrementar el contenido de carbón fijo de entre un 12 a 53%, cumpliendo con el objetivo de obtener más carbón que puede ser de beneficio para los suelos y menos materia orgánica que afecte su toxicidad. A partir del análisis del diseño experimental y las superficies de respuestas se evidenció que para maximizar la cantidad de carbón fijo, se debe fijar una mínima rampa de calentamiento, con la finalidad de minimizar el efecto de la temperatura; así como incrementarse el tiempo de pirolisis.

La aplicación de un proceso de pirolisis en condiciones optimizada en la matriz de suelo altamente contaminado con hidrocarburos, permite reducir la materia orgánica, en este caso principalmente hidrocarburos, en más de un 98%. Estos resultados evidencian la potencialidad en el desarrollo de esta tecnología como una alternativa eficiente que permitan mitigar el impacto ambiental y asegurando la restauración de áreas impactadas por la actividad petrolera. Con solo la aplicación del tratamiento térmico se obtienen concentraciones de hidrocarburos debajo de los límites permitidos en el Decreto 2635 (1998) de < 1% m/m y se incrementa el

contenido de carbón fijo que podría mejorar las condiciones de fertilidad del suelo.

Los valores de energía de activación obtenidos con los modelos Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), en cualquiera de los casos reportaron diferencias menores al 7%, por tanto se podría afirmar que son comparables.

Finalmente, las energías de activación observadas en el intervalo de 20–55 KJ/mol, podrían asociarse a los procesos que se están dando en la pirolisis de suelo contaminado, atribuidos principalmente a una descomposición de fracciones livianas, volatilización de crudo y craqueo de los componentes de menor masa molar, principalmente asociados a los grupos alquílicos enlazados a las moléculas de compuestos poliaromáticos.

Agradecimientos

Al Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar, por promover el desarrollo de proyectos a través de sus programas de financiamiento.

Referencias

- abenzaDP, Alcañiz JM, 2012, Evaluación de efectos de varios tipos de biochar en suelo y planta. Licenciatura en Ciencias Ambientales, Departament de Biologia Animal, Universitat Autònoma de Barcelona.
- ASTM E1582. 2004. Standard Practice for Calibration of Temperature Scale for Thermogravimetry. Book of Standards Volume 14.02. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- ASTM E2040. 2008. Standard Test Method for Mass Scale Calibration of Thermogravimetric Analyzers. Book of Standards Volume 14.02. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- Ceylan S, Topçu Y, 2014, Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 156, 182–188.
- Coria ID, 2007, Remediación de suelos contaminados con hidrocarburos [En Línea]. Universidad Abierta Interamericana: Centro de Altos Estudios Globales. [Consultada en Septiembre 2014].
- Decreto 2635. 1998. Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos. Republica Bolivariana de Venezuela: Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245.
- Dong XG, Lei QF, Fang WJ, Yu QS, 2005. Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltene along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, 427, 149–153.
- Ercoli E, Gálvez J, DI Paola M, Cantero J, Videla S, Medaura M, Bauzá J, 2000, Análisis y evaluación de parámetros críticos en biodegradación de hidrocarburos en

...

- suelo. Congreso Producción. III Workshop Latinoamericano sobre aplicaciones de la Ciencia en la Ingeniería de Petróleo. Laboratorio de Bioprocesos, Universidad Nacional de Cuyo.
- García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL, 2013, Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresource technology*, 139, 1-4.
- Hernandez MRR, 2009, Estudio do processo de craqueamento termico de frações residuais do petroleo. Maestria en ingeniería química, Faculdade de Engenharia Química.
- Kim KH, Kim JY, CHO, TS, Choi JW, 2012, Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (Pinus rigida). *Bioresource Technology*, 118, 158-162.
- Lehmann J, Joseph S, 2009, Biochar for environmental management: science and technology, *Earthscan*.
- Lin Y, Li Q, Ji K, Li X, Yu Y, Zhang H, Song Y, Fu Y, Sun L, Thermogravimetric analysis of pyrolysis kinetics of Shennu bituminous coal. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 1-11.
- Mani, T., Murugan, P., Abedi J, Mahinpey, N, 2010. Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 952-958.
- Manyà JJ, 2012, Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. *Environmental Science & Technology*, 46, 7939-7954.
- Mayoral, M., Izquierdo, M., Andres, J. y Rubio, B. 2001. Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. *Thermochimica Acta*, 370, 91-97.
- Nassar NN, Hassan A, Luna G, Pereira-Almao P, 2013. Comparative study on thermal cracking of Athabasca bitumen. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 114, 465-472.
- Ogbonnaya U, Semple KT, 2013, Impact of biochar on organic contaminants in soil: A tool for mitigating risk? *Agronomy*, 3, 349-375.
- Ottaway M, 1982. Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel*, 61, 713-716.
- Romaniuk R, Brandt JF, Rios PR, Giuffré L, 2007, Atenuación natural y remediación inducida en suelos contaminados con hidrocarburos. *Ciencia del suelo*, 25, 139-149.
- Ronsse F, Dickinson D, Nachenius R, Prins W, 2013, Biomass pyrolysis and biochar characterization. 1st FOREBIOM Workshop: Potentials of biochar to mitigate climate change, Austrian Academy of Sciences.
- Sait HH, Hussain A, Salema AA, 2012, Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 118, 382-389.
- Spokas KA, Novak JM, Stewart, CE, Cantrell KB, Uchimiya M, Dusaire MG, 2011, Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere*, 85, 869-882.
- Veksha A, Mclaughlin H, Layzell DB, Hill JM, 2014, Pyrolysis of wood to biochar: Increasing yield while maintaining microporosity. *Bioresource Technology*, 153, 173-179.
- Velasco Trejo JA, 2002,. Tecnologías de remediación para suelos contaminados [En Línea]. SEMARNAP, Instituto Nacional de Ecología. Disponible en: www.inecc.gob.mx/descargas/publicaciones/372.pdf [Consultada en Septiembre 2014].
- Yanai Y, Toyota K, Okazaki M, 2007, Effects of charcoal addition on N₂O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments. *Soil Science and Plant Nutrition*, 53, 181-188.
- Strubinger, Adelitzza:** *PhD en Química. Profesional con más de 17 años de experiencia en áreas tales como Gerencia Ambiental y análisis de de aseguramiento de la calidad en laboratorios y análisis químico a nivel industrial. Actualmente instructora certificada en la UCAB, profesora de la Universidad Simón Bolívar entre 2010-2018.*
- Barragán, Alexaís:** *BSc. en Ingeniería Química. Correo electrónico: lexa.08.ab@gmail.com*
- Salazar, Paola:** *BSc. en Ingeniería Química. Correo electrónico: paojsalazarr@hotmail.com*
- Betancourt, Yeimi:** *BSc. en Ingeniería Química. Correo electrónico: ydbm_236@hotmail.es*
- Alizo, Diego:** *TSU. en Química. Responsable técnico del laboratorio de carbón y residuales del petróleo. Correo electrónico: dalizo@usb.ve*

Levantamiento geológico de superficie a escala 1:25000 del sector La Palmita y áreas aledañas, municipios Alberto Adriani y Sucre, estado Mérida, Venezuela.

Meza, Hillary*; Segovia, Iván; Rivas, Daniel; Chaparro, Lina; Maldonado, Jesús; Perdomo, Jessica; Pinto, Ann.

Escuela de Ingeniería Geológica. Facultad de Ingeniería. Universidad de Los Andes.

Mérida, Venezuela.

*nahara_93@hotmail.com

Resumen

El levantamiento geológico de las áreas aledañas al sector La Palmita, se efectúa sobre un mapa cartográfico a escala 1:25000 donde se plasman los resultados obtenidos después de la realización de diversas investigaciones que engloban las etapas de precampo, campo y postcampo, durante las cuales se obtienen los caracteres principales de las diversas unidades sedimentarias aflorantes, que corresponden a las formaciones: Colón, Carbonera, León, Palmar e Isnotú, de edad Cretácica (en el caso de la Formación Colón) y Terciaria (para las demás formaciones); así como sus respectivas cualidades petrológicas, levantamientos estratigráficos y estudios efectuados para la diferenciación y trazado de contactos entre las mismas. En la extensión del área, se ubican dos tipos de contactos formacionales: contactos por falla, entre las formaciones Colón y Carbonera - León y Palmar; contactos de tipo transicional, entre las formaciones Carbonera y León - Palmar e Isnotú. Del mismo modo, se realiza el análisis del marco estructural del área, caracterizado por la presencia de dos fallas, una de ellas con comportamiento normal y la otra con comportamiento inverso, las cuales manejan la disposición geológica, para la posterior unificación de los datos; obteniendo entonces la cartografía geológica actualizada del área estudiada y la reconstrucción geológica e histórica de la misma, generando variaciones entre los contactos formacionales con respecto a la cartografía nacional pre-existente, así como en la ubicación de las fallas geológicas.

ISBN: 978-980-11-1858-9



9 789801 118589

1 Introducción

El nacimiento de la cartografía como ciencia aplicada tiene lugar desde el principio de los tiempos. Surge de la necesidad del hombre de realizar en un formato abarcable por la visión humana, la representación de un área más o menos extensa de la superficie terrestre. La ingeniería geológica se esfuerza en analizar la geología que gobierna un área determinada para así hacer una reconstrucción histórica y estratigráfica de la misma; la unión de estas, permite la creación de herramientas de interpretación como lo es un mapa geológico.

La presente investigación comprende el análisis de la sección estratigráfica de los afloramientos del Cretácico y del Terciario del sector La Palmita y áreas aledañas. Dicha investigación se fundamenta en la recopilación de trabajos antecedentes efectuadas en el área de estudio, junto con un análisis fotogeológico, para posteriormente obtener con el trabajo de campo toda la información pertinente, actual y certera, logrando así, la elaboración del levantamiento geológico de superficie y análisis de las estructuras observadas en el área estudiada. A pesar de los esfuerzos de numerosos profesionales por realizar el levantamiento geológico de Venezuela, la cartografía geológica nacional presenta ligeras incongruencias, en relación a las secciones que afloran en la actualidad.

La construcción de carreteras, centros poblados y caminos en áreas de difícil acceso, permite esclarecer las interrogantes que en ocasiones presenta dicha representación gráfica. Es por esto, que se requiere la realización de una investigación detallada de las diversas áreas, colocando como prioridad la realización del levantamiento geológico de superficie del Sector La Palmita, municipios Alverto Adriani y Sucre, estado Mérida; mediante la diferenciación de unidades litológicas, geomorfológicas y estructurales presentes en la zona para la elaboración de cartografía a escala 1:25000, que pueda ser usada como herramienta base para otros estudios ingenieriles en el país.

2 Marco Referencial

2.1 Ubicación del área de estudio

El área de estudio se encuentra ubicada al occidente de Venezuela, en los Andes Venezolanos, entre los municipios Alberto Adriani y Sucre, al noroeste del Estado Mérida, en las adyacencias de los ríos Chama y Onia, así como de las quebradas La Sucia y El Rincón, como se muestra en la figura 1, entre las coordenadas UTM (WGS84): A (946039 N – 212272 E), B (947190 N – 217729 E), C (942371 N – 217544 E) y D (942520 N – 213473 E).

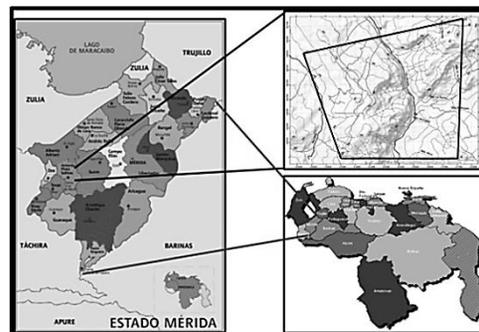


Fig. 1. Delimitación del área de estudio.

2.2 Antecedentes

R. A., Liddle (1928), describe la Formación Colón como conformada por lutitas microfósilíferas gris oscuro a negras, macizas, piríticas y ocasionalmente micáceas o glauconíticas, con margas y capas de caliza subordinadas.

Azpiritzaga y Casas, (1989), citado en LEV, Identificaron dentro de la secuencia estudiada de la Formación Carbonera, una serie de facies: La primera se caracteriza por presentar asociaciones de facies que constituyen una serie de secuencias de afinamiento de tamaño de grano hacia el tope. La segunda compuesta de areniscas, lutitas carbonosas, facies de carbón, que se presentan alternas, aumentando el espesor de las capas de carbón hacia el tope.

Heybroek, (1953), citado en LEV, describe la formación León en la depresión de Táchira como una secuencia monótona de lutitas grises a negras, blandas, con numerosos niveles de concreciones de arcillita ferruginosa, oolitas ferruginosas y muchos restos de plantas.

Fierro y Paredes (1987) en LEV: en el flanco oeste del sinclinal del río Sarare, Depresión de Táchira, describen la Formación León como una secuencia de lutitas gris verdosas, blandas a fósiles, glauconíticas, que se meteorizan a tonos rojizos a escarlatas, con muchas concreciones calcáreas (ferruginosas) y algunas capas de arenisca limolítica. Un tramo intermedio, con un espesor de 43 m, es más arenoso y limolítico.

Sutton (1946), describe las capas basales de la Formación Palmar como areniscas masivas a bien estratificadas, con marcas de rizaduras y fósiles vegetales. Ramírez y Campos (1972), indican que la unidad, ubicada en las inmediaciones de La Grita-San Cristóbal, consiste en una intercalación de areniscas, limolitas y lutitas. Las areniscas son amarillentas a gris claro, con meteorización parda y manchada de óxido de hierro. Las lutitas y limolitas son grises.

Maraven (1991) en LEV define a la formación Palmar como una alternancia en proporciones similares de areniscas de grano fino y lutitas interestratificadas. Las areniscas son friables y de color blanco a pardo y meteorizan a ocre-naranja, tienen improntas de restos de hojas y pequeños tallos carbonosos.

Castroy col. (2005) en LEV describieron en la localidad tipo de la Formación Isnotú capas de 1 a 3 metros de espesor de areniscas con estratificación cruzada plana, horizontal y en láminas, de color ocre, rojo y blanco, de grano grueso a fino con intraclastos de arcilla, cuarzo y presencia de micas, restos de plantas y trazas de hierro. Abundantes espesores de lutitas laminadas, masivos, con raíces y bioturbaciones. Las arcillas son moteadas de colores abigarrados rojo, amarillo y vino tinto. Contienen gran cantidad de nódulos de hierro y localmente láminas de carbón.

Maraven (1990) citado en LEV, en sondeos realizados en la zona de el Vigía, describieron para la Formación Isnotú; conglomerados parduscos con gránulos de chert redondeados, areniscas conglomeráticas blancas y pardas, areniscas de grano grueso, blancas, cuarzosas, poco consolidadas, lutitas grises, a veces abigarradas con restos de plantas y arcillitas de color marrón, verdes y grises con fragmentos de plantas.

2.3 Marco Geológico Regional

La Cordillera de los Andes tiene una gran complejidad desde el punto de vista geológico, por ello se nota que en su constitución hay rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas. Los Andes Venezolanos representan un levantamiento topográfico- tectónico, dentro del cual se encuentra la Sierra Nevada de Mérida y está se destaca geológicamente porque en ella afloran unidades que van desde la edad Precámbrica. La Geología Histórica que data desde el Precámbrico e incluye el basamento de Los Andes, conformado por el Grupo Iglesias y la Asociación Bella Vista, fue producto de un magmatismo septentrional generando rocas ígneas y metamórficas de alto grado de metamorfismo, producto de una tectónica activa representada en estas unidades; sobre las mismas se deposita la secuencia paleozoica. Cabe destacar que durante el Paleozoico en la Cordillera de Mérida existieron eventos de sedimentación en dos periodos orogénicos correspondientes a la Orogénesis Caparrones y el segundo atribuido a la Orogenia Herciniana la cual metamorfizó las Asociaciones Tostós, Cerro Azul y Mucuchachí (La Marca 1997), citado en González de Juana y col., 1980. En efecto, en el Paleozoico Superior la orogénesis Herciniana trajo consigo el metamorfismo del Arco de Mérida y el levantamiento de la región central del Lago de Maracaibo, precursora de la subsiguiente plataforma de Maracaibo (González de Juana y col., 1980). Tomando en cuenta que en los Andes aflora principalmente en el flanco Sur andino, de manera específica en la región de los Pueblos del sur del Estado Mérida (Acarigua, Mucuchachí, El Molino, Guaraque) y en el flanco Norte en las áreas de La Puerta, Trujillo, Burbusay y Carache. Mientras que en el Paleozoico inferior tuvo lugar la Orogénesis Caledoniana representada en los Andes Venezolanos por la ausencia de sedimentación desde el Devónico hasta el Carbonífero inferior, acompañada por el metamorfismo regional de las rocas de paleozoico inferior (Briseño 2007)

Por otra parte, el Cretácico se caracteriza por una transgresión marina que se inicia durante el Barremiense (120 m.a) hasta el Aptiense-Albiense (115 m.a.), según González de Juana y col., 1980. En la región de los Andes de Venezuela la sedimentación del Cretácico se desarrolló en siete ciclos de segundo orden: cinco inferiores correspondientes al margen continental pasivo, uno intermedio correspondiente a la cuenca detrás del Arco Volcánico del Pacífico y uno superior perteneciente al inicio del Antepaís Occidental y el Arco de Mérida que condicionó el avance de las aguas durante el comienzo de la transgresión. En el Cenozoico, durante el Paleógeno la sedimentación comenzó en la parte occidental de la cuenca del Lago de Maracaibo, acuñándose hacia el este influenciadas por la paleogeografía del Antepaís. En el Paleógeno una tectónica compresiva que predominó después de las deformaciones post-paleógenas causó corrimientos con polaridad norte y las fallas de rampas laterales en el Territorio ocupado por la Cordillera de Mérida, luego del retroceso de los mares del Cretácico emergen nuevas tierras o una nueva Plataforma Continental.

El Neógeno en Venezuela está asignado a importantes períodos de formación de montañas, los cuales son consecuencia directa de la interacción de las placas del Caribe y Suramérica. Durante el Mioceno medio, un tectonismo compresivo a gran escala provocó el mayor levantamiento del Macizo de Santander, Sierra de Perijá y Cordillera de Los Andes (Ghosh y col., 1997 en Peñaloza y Perdomo, 2005 en LEV). La secuencia Mirador-Carbonera-León-Palmar representa una sedimentación semi-continental de tipo fluvial controlado por mareas; ahora bien durante el período Oligoceno-Mioceno los ambientes sedimentarios asociados son netamente continentales donde a partir del Mioceno ocurre el levantamiento de la Cordillera de Los Andes y la intensificación de la depresión del Táchira, acumulando grandes espesores molásicos (González 2003). Se habla además de un levantamiento temprano de los Andes en el Oligoceno que se acentuó durante el Mioceno, todo esto trajo como consecuencia que el Grupo Guayabo (Palmar-Isnotú-Betijoque) no se pueda diferenciar en unidades individuales sino transicionales; es por esto que la sedimentación predominante en este período tiene lugar en ambientes que pasan de extensiones marinas a sedimentos continentales en planicies y costas, sistemas fluviales y deltaicos, laguna litoral, entre otros (Shagam 1972). En última instancia se depositan sedimentos de edades cuaternarias, en la cual ya se había alcanzado la máxima elevación de Los Andes Venezolanos, aun cuando continúe una tectónica activa compresional. Cabe destacar, que en esta época se han identificado cuatro grandes glaciaciones que condicionaron el proceso de sedimentación continental del sistema andino (de tipo fluvio-glacial y aluvial). En efecto, las mejores evidencias son producto de los rasgos geomorfológicos y sedimentarios de las morrenas, es entonces cuando se generan diversas terrazas cuaternarias que serán de tipo clástico y podrán distinguirse por niveles.

En este contexto, es importante señalar que el Cuater-

nario se divide en dos series: el Pleistoceno y el Holoceno. El Pleistoceno está dispuesto por espesas acumulaciones aluviales recientes, actualmente separadas en diversas posiciones de terrazas y conos de deyección. La sedimentación continental durante el Pleistoceno estuvo influenciada por las condiciones climáticas imperantes durante las glaciaciones. El Holoceno es una época de menor duración a la que generalmente se le indica una fecha inicial de 10.000 años aproximadamente, correspondiente al último episodio de estabilización en el ascenso eustático del nivel del mar producto del deshielo (González y col., 1980). En el Cuaternario se desarrollaron sistemas de terrazas escalonadas, afectadas por la depositación y erosión, debido a las constantes oscilaciones en los niveles de agua.

3 Metodología

La elección de la metodología adecuada para el alcance del objetivo de la investigación, consiste en la división de la misma en tres etapas: pre-campo, campo y post-campo. La primera etapa consiste en la recopilación previa de información geológica característica del sector. Los mapas de cartografía nacional y local, y herramientas de visualización geográfica macro (Google Earth y fotografías aéreas), comprenden los instrumentos más importantes e indispensables para establecer un análisis geológico riguroso y completo de toda la zona de estudio, así como también la información de estudios elaborados por personal capacitado en el área, que sirve de base para la interpretación de las unidades existentes en la misma. A partir del análisis de la información recolectada, se procede a realizar la fotointerpretación de la zona, estudiando detenidamente toda la extensión geográfica en fotografías aéreas, para la elaboración de un fotomapa base. Si se realiza una exhaustiva fotointerpretación, es posible reconocer y dejar en evidencia la ubicación de estructuras geológicas como fallas, contactos entre unidades litológicas que afloran y resaltar la red de drenajes existente, siendo esta última de gran importancia ya que permite definir con mayor precisión el tipo de relieve y litología.

Por otra parte, en la etapa de campo se procede al reconocimiento del área de estudio, descripción de las diferentes unidades aflorantes en el área, tomando en cuenta su extensión, litología, meteorización, erosión, foliación o buzamiento, geometría de los estratos, granulometría, color y estructuras sedimentarias, además de recolectar evidencias que den indicios de la tectónica imperante en la zona a través de fallas, pliegues y diaclasas. Posteriormente se realiza la extracción de las muestras de mano para su etiquetado y consecutivo análisis petrológico y petrográfico según sea el caso.

Por último, la etapa post campo, se realiza en dos fases, la primera consiste en un estudio petrológico detallado de las características de cada roca (mineralogía, color, textura, tamaño y forma del grano, transporte, entre otros), elaboración de secciones finas de las mismas, procedimientos de lavados de lutitas, trazado de las fallas geológicas según las

evidencias recolectadas y análisis de las columnas estratigráficas. La segunda consiste en la interpretación de todos los datos obtenidos en la etapa de campo y la representación cartográfica en un mapa a escala 1:25000, objetivo final de la investigación.

4 Discusión y Resultados

4.1 Análisis Fotogeológico

Para el estudio fotogeológico del área de estudio, se realizó el análisis de las fotografías aéreas a escala 1:65000 de áreas aledañas al sector La Palmita, observándose que está constituida en su mayoría por un relieve suave de montaña media a piedemonte, afectada de forma significativa por erosión producto de la acción del Río Chama. A nivel de vegetación, el área en general, constituye una importante zona de sembradíos, el suelo es bastante húmedo y permite el crecimiento de vegetación arbórea, sobre todo en las inmediaciones de los ríos. Los asentamientos urbanos son comunes en la zona, por su cercanía a redes hídricas, con su principal expresión en el Río Chama, así como a redes que desembocan en el río Onia y en la quebrada La Sucia, cuyos patrones de drenaje son predominantemente dendríticos a subparalelos; los asentamientos más cercanos incluyen: El Vigía, Palo Quemado, La Palmita, San José y Chiguará, así como fuentes viales asociadas a dichos asentamientos, representadas de forma predominante por la Autopista Rafael Caldera que atraviesa de Norte a Sur la zona. Para el trazado de contactos formacionales a partir de la fotointerpretación se realiza la observación de las variaciones texturales y de tono (que varían entre gris claro y gris oscuro), en el área, dichas variaciones permiten la ubicación de 4 unidades formacionales: la formación A, formación B, formación C y formación D; como se observa en la figura 2, constituidas por roca de tipo sedimentarios con pequeñas variaciones entre ellas. A nivel geomorfológico, a lo largo y ancho de toda el área se presentan numerosos procesos que moldean el relieve, siendo los deslizamientos traslacionales, los cuales, indican una baja competencia del material rocoso.

A partir de la identificación de evidencias estructurales entre las que resaltan: desplazamiento de drenajes, desviación en el cauce principal de un río, existencia de facetas triangulares sucesivas, lomos de obturación y ensilladuras de fallas, se efectuó el trazado de dos fallas en la zona (F1 y F2), que controlan la dinámica de la zona. A nivel geológico también se efectuó el trazado de dirección de estratificación en base a pequeños estratos inclinados observados a partir de estereoscopia, que permiten inferir la dirección de buzamiento que tendrán las rocas sedimentarias del área y del mismo modo inferir la acción que las fallas trazadas ejercerán sobre los volúmenes de roca.

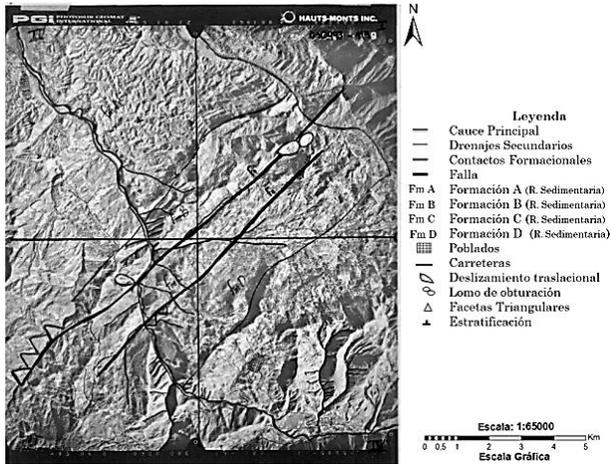


Fig. 2. Fotointerpretación del área de estudio.

4.2 Análisis estratigráfico

Para el análisis estratigráfico del área se realiza el estudio de las características determinantes de las diversas unidades aflorantes en el área, seleccionando entre los afloramientos levantados en la etapa de campo aquellos que representan de mejor forma las condiciones características de las formaciones observadas.

4.2.1 Formación Colón

La sección está ubicada en las adyacencias del San José cerca de la quebrada El Rincón, en las coordenadas UTM: 942970 N – 217327 E, conformada por lutitas negras grisáceas oscuras muy fósiles con abundancia de micas; abundantemente lajeadas y color de meteorización marrón claro (5YR 5/6), como se muestra en la figura 3. El afloramiento se encuentra en contacto con sedimentos de edad cuaternario mal escogidos, y no se observan fósiles a escala macroscópicas.



Fig. 3. Afloramiento de la Formación Colón.

A través del lavado de lutitas se identifica una serie de microfósiles como *Heterohelix globulosa*, *Rotalipora Turonica*, *Gumbelina Striata* y *Gumbelina Globulosa* (figura 4), relacionadas con facies de margen de cuenca y facies de pendiente frontal de la plataforma carbonata en base al Diagrama de Wilson., Modificado de Sepmstrata (2008). Con la integración de todas las características de este afloramiento y en base al marco geológico regional es posible inferir que se trata de los depósitos de la Formación Colón, ocurridos en un ambiente marino nerítico de cuenca pasiva durante el Cretácico Tardío (Campaniese-Maestrichtiense).

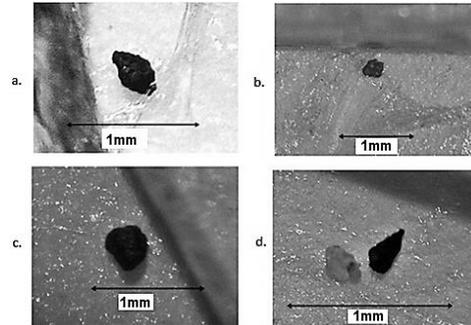


Fig. 4. Microforaminíferos de la Formación Colón. a. *Heterohelix globulosa*, b. *Rotaliporaturonica*, c. *Gumbelina striata*, d. *Gumbelina globulosa*

Del mismo modo, se efectuó el análisis petrográfico a una muestra de roca carbonática encontrada en el afloramiento, observándose la presencia de bivalvos rellenos de calcita y abundante matriz micrítica (figura 5) que corrobora el asentamiento marino de los sedimentos de esta formación.

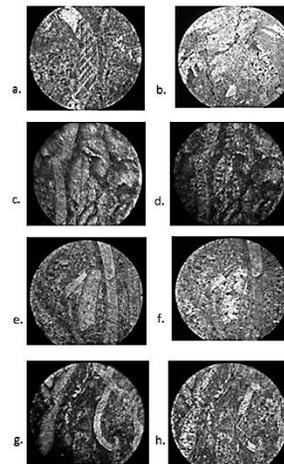


Fig. 5. Estudio petrográfico de roca carbonática de la Formación Colón. Derecha: Nícoles cruzados, Izquierda: Nícoles paralelos.

4.2.2 Formación Carbonera

Se observa un afloramiento de gran extensión ubicado en el lecho de la Quebrada El Rincón, en las coordenadas

UTM: 944144 N – 217455 E. En su base presenta una geometría tabular, cambiando a una secuencia de pequeños estratos planares; está compuesto por areniscas de grano grueso y de color amarillento, esta arenisca va degradando hacia la parte superior hacia areniscas de grano fino; en ellas se observa laminación cruzada. Posteriormente se distingue una secuencia heterolítica caracterizada por estructura de tipo flasser. En la parte media del afloramiento se tiene areniscas de grano medio con granulometrías decrecientes; en las base de los estratos se observan laminación horizontal y flasser; y en sus topes están caracterizados por estratificación cruzada y en surco, además de la convoluta. Luego posee una zona de deslizamiento y vegetación, que infrayace estratigráficamente a una capa de lutitas carbonosas, finalmente se tiene un cuerpo de areniscas con estratificación horizontal en su base y estratificación cruzada junto con estructura hummocky en su tope, como se observa en la figura 6.

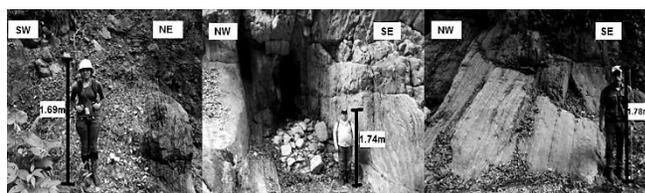


Fig. 6. Afloramiento de la Formación Carbonera

En base a lo anteriormente descrito y posterior al estudio de las facies y asociaciones de facies, permite inferir que se formó en un ambiente de llanura deltaica sometida a la acción de las mareas y la influencia marina, por sus características sedimentológicas, relacionados a la Formación Carbonera, depositada durante el Eoceno Inferior.

4.2.3 Formación León

El afloramiento descrito está ubicado en la Autopista Rafael Caldera, cerca del puente Caracol, en las coordenadas UTM: 942513 N – 215353 E. Está compuesto en su base por un gran espesor de lutitas gris oscuras muy físisles, en su parte intermedia un estrato de arenisca de grano fino, de color pardo claro y de meteorización naranja amarillento oscuro, con presencia de ripples simétricos y en su tope presenta lutitas grises; como se observa en la figura 7. Las facies son Fsc y Sr, con presencia de 3 ciclos, el bloque de areniscas presenta estrato crecencia hacia el tope, lo que evidencia el efecto de la marea alta (depositando estratos de espesor mayor) y marea baja (estratos de espesor menor).

Las facies indican presencia de depósitos lacustres con barras subacuáticas. Con la integración de todas las características de este afloramiento y en base al marco geológico regional es posible inferir que se trata de un ambiente de aguas salobres de la Formación León, con influencia de flujos hiperpicnicos y dominio de mareas durante el Oligoceno.



Fig. 7. Afloramiento de la Formación León.

4.2.4 Formación Palmar



Fig. 8. Afloramiento de la Formación Palmar.

El afloramiento se encuentra ubicado en la autopista Rafael Caldera, en coordenada UTM: 943695 N – 215780 E y está constituido por intercalaciones de areniscas y lutitas como se observa en la figura 8. La arenisca presenta un color natural pardo claro y un color de meteorización marrón anaranjado oscuro, con tamaño de grano menor hacia la base y de medio a grueso en el tope del afloramiento. Las lutitas presentan tonalidades grisáceas medias en su color natural y color de meteorización pardo anaranjado oscuro; los estratos en su mayoría oscilan entre 15 y 20 cm. Es importante destacar la abundancia del contenido feldespático en la arenisca.

En la base se observa estratificación cruzada en surcos, y hacia el tope estratificación y laminación planar. En el penúltimo estrato, de base a tope en los estratos de areniscas se observa estructura de tipo flasser. Con la integración de todas las características de este afloramiento, y en base al código de Miall (2006) y los elementos de arquitectura

(CHB, CH); y debido a la presencia de ripples simétricos y la interdigitación de una secuencia heterolítica con estrato creencia hacia el tope y en base al marco geológico regional es posible inferir que se trata de un ambiente deltaico progradante con dominio de aguas salobres y presencia de barras y canales distributarios de la Formación Palmar, evidenciado durante el Mioceno Temprano.

4.2.5 Formación Isnotú

El afloramiento descrito está ubicado en la carretera Rafael Caldera en las coordenadas UTM: 946027 N – 215218 E. Presenta Intercalación de espesores potentes de lutitas y areniscas; las lutitas se presentan de color gris pardo, Color de meteorización, naranja amarillento oscuro; Alto contenido micáceo, como se observa en la figura 9. Las areniscas son de color pardo claro, color de meteorización naranja grisáceo de forma tabular, y forman cuñas en los estratos 5 y 7. La granulometría es predominantemente fina, con tamaño de grano menor a 5mm, los colores claros de las areniscas representan un alto contenido de sílice. La forma de los clastos es de redondeados de alta esfericidad a angular de baja esfericidad. Se observan estructuras sedimentarias tipo estratificación y laminación planar.

Los estratos de areniscas presentan una secuencia estrato decreciente. Las facies del afloramiento están descritas según el código de Miall (2006), estos códigos ayudan a determinar, los elementos de arquitectura CH y SB los cuales indican presencia de depósitos fluviales de Ríos Anastomosados. Con la integración de todas las características de este afloramiento, por la presencia de ripples asimétricos y litología de cuerpos de areniscas de gran potencia con lutitas características de la llanura de inundación y en base al marco geológico regional es posible inferir que se trata de un ambiente fluvial y de canales de la Formación Isnotú, durante el Mioceno Medio.



Fig. 9. Afloramiento de la Formación Isnotú

4.2.6 Contacto entre las formaciones Palmar e Isnotú

El afloramiento está ubicado en las adyacencias del Río Onia, en las coordenadas UTM: 944239 N – 212915 E y está compuesto por lutitas y areniscas de grano fino en su

base y hacia el tope de grano grueso, como se observa en la figura 10. Las areniscas en la base presentan un color natural pardo claro y un color meteorizado ocre oscuro, las areniscas del tope presentan la misma coloración; la forma del grano de las areniscas en la base son redondeados de alta esfericidad y hacia el tope redondeados a subredondeados de alta esfericidad; Se observa estructuras de carga en la base del afloramiento debido al peso ejercido por el cuerpo de areniscas sobre las lutitas.

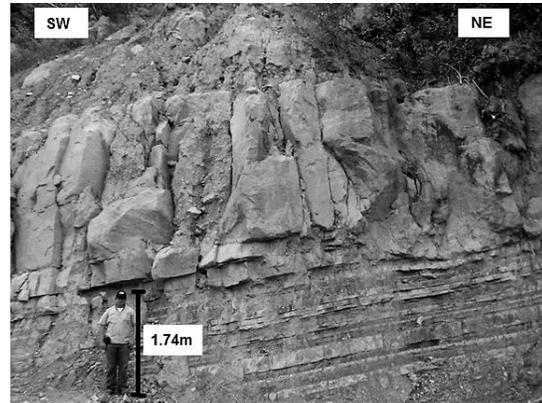


Fig. 10. Contacto entre las formaciones Palmar e Isnotú.

En base a los códigos de Miall (2006) arrojados, permite definir los siguientes elementos de arquitectura (LS,FF,SH,Sb) lo cual indica una transición de un ambiente deltaico a un ambiente netamente fluvial de la Formación Isnotú con la Formación Palmar, durante el Mioceno Medio a Superior.

4.3 Cartografía Geológica de Superficie

A partir de los datos recogidos en las diferentes etapas de la investigación se realiza la elaboración del mapa geológico de la zona estudiada, en el cual se plasman las diferentes unidades estratigráficas, contactos formacionales, fallas, direcciones de buzamiento y demás parámetros como se muestra continuación en la figura 11. En el mapa geológico a escala 1:25000, objetivo principal de la investigación, se encuentran cartografiadas 5 formaciones geológicas, que mencionadas en orden decreciente de edad corresponden a: Formación Colón, Formación Carbonera, Formación León, Formación Palmar y Formación Isnotú, siendo esta última la más reciente. Entre ellas se ubican contactos de dos tipos: Contactos por falla y contactos litológicos. La Formación Colón ubicada al Sureste del mapa se encuentra en contacto estructural por falla con la Formación Carbonera, este contacto se determina a través de las diferencias sedimentológicas de una y otra formación, además de las evidencias trazadas en el estudio fotogeológico del área, durante la etapa de precampo; para esta falla se asume comportamiento inverso que pone en exposición los sedimentos de la Formación Colón. En concordancia estra-

tigráfica por encima de la Formación Carbonera y desplazándonos a la zona central del mapa, se encuentra la Formación León, la cual se encuentra en contacto además con la Formación Palmar, contacto que a pesar de ser concordante estratigráficamente, está caracterizado por la presencia de una falla de tipo normal-dextral, cuya dirección de movimiento, fue determinada en la etapa de campo. La Formación Palmar, es la que presenta mayor extensión de área en la zona de estudio y representa un cambio en la estratigrafía del occidente de Venezuela, debido a que abre paso a la formación de sistemas deltaicos como consecuencia del levantamiento andino y por ende mayor aporte de sedimento siliciclástico a la cuenca. Seguidamente y en contacto transicional, tenemos la Formación Isnotú, hacia el Noroeste del mapa, presentado estratos de areniscas más potentes lo que implica la progradación del delta como consecuencia del progresivo levantamiento de los Andes.

Palmar, Isnotú y Betijoque). En la zona de estudio, y como se muestra en el corte realizado, afloran las formaciones Colón, Carbonera, León, Palmar e Isnotú. Al momento de realizar la reconstrucción histórica del área de estudio se asume el depósito de toda la secuencia cretácica y terciaria de forma concordante. Tras la depositación de la Formación Colón se da la depositación de La Formación Mito Juan cerrando así a secuencia cretácica, sobre estos sedimentos inicia el depósito de las formaciones: Barco, Los Cuervos y Carbonera, pertenecientes al Terciario, debido a efectos compresivos el material depositado se bascula y posteriormente falla, colocando de este modo en contacto las formaciones Colón y Carbonera. Las evidencias estructurales observadas en las fotografías aéreas durante la etapa de precampo, hacia la zona sureste, como lo son alineamientos de drenajes, facetas triangulares, drenajes paralelos, dan indicios de que en esa área existe una falla geológica, que origina un cambio brusco de litología pertenecientes a distintas edades y de diferentes ambientes de depósito; durante la etapa de campo se observa que los sedimentos presentes corresponden a la Formación Colón (Mastrichtiense) que se encuentra en contacto estructural con la formación Carbonera (Eoceno) por tanto se asume que la falla geológica observada en la fotointerpretación corresponde a una falla inversa ya que rocas más antiguas pertenecientes a la secuencia cretácica se estaban superponiendo a rocas más jóvenes, como son las pertenecientes a la Formación Carbonera, este bloque se levanta y generan la desaparición de las formaciones Mito Juan, Barco y Los Cuervos por agentes erosivos y producto del tectonismo activo.

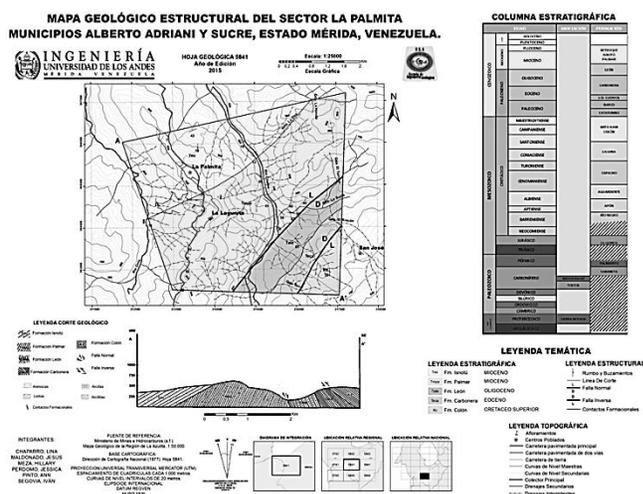


Fig. 11. Mapa Geológico-Estructural del sector La Palmita, municipios Alberto Adriani y Sucre, estado Mérida, Venezuela.

Del mismo modo en el mapa se encuentran representados los principales asentamientos de la zona, carreteras principales, redes hídricas principales y secundarias y curvas de nivel topográficas y su respectiva leyenda, las cuales constituyen una herramienta indispensable para la interpretación de la cartografía.

4.3 Corte Geológico (Perfil A-A')

El perfil A-A' estudiado para la realización del corte geológico del área, se realizó en dirección diagonal, de la esquina noroeste de la zona de estudio a la esquina sureste de la misma, cuyo resultado se muestra en la figura 12. El occidente de Venezuela está caracterizado por la sedimentación de la secuencia cretácica integrada por las formaciones Río Negro, Apón, Aguardiente, Capacho La Luna y Colón) y las formaciones que fueron depositadas durante el periodo Terciario: (Barco, Los Cuervos, Mirador, Carbonera, León,

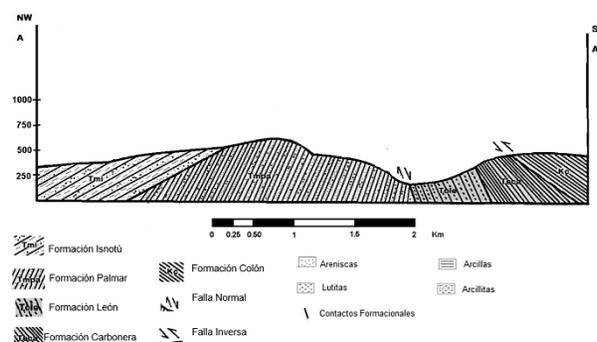


Fig. 12. Corte geológico A-A' en dirección NW-SE.

Sobre la Formación Carbonera se deposita de forma transicional los sedimentos lacustres con acción de mareas de la Formación León, perteneciente también a la secuencia terciaria. Con el inicio del levantamiento andino se depositan concordantemente el régimen deltaico de la Formación Palmar, inicio del Grupo Guayabo, sin embargo debido a los esfuerzos de compresión y distensión que moldean el relieve andino tras el inicio del levantamiento, se origina una falla geológica entre estas formaciones, un bloque cede a los esfuerzos y cae, originándose una falla normal, hacia la parte media de la zona. Esta segunda falla fue identifica-

da a través de dos parámetros diferentes: con la ayuda del análisis de fotografías aéreas pertenecientes al área de estudio y por datos medidos en campo. El primer parámetro permite observar una serie de evidencias que llevan a concluir la existencia de dicha falla, estas son: desvío del cauce del Río Chama, existencia de drenajes paralelos asociados, facetas triangulares, cárcavas estructurales y cambios bruscos de tono y textura entre las formaciones afectadas. El segundo parámetro, que hace referencia a las mediciones hechas en campo, tienen relación con las mediciones hechas sobre el plano de falla, en el sector Puente Caracol, obteniéndose: Pich: 72° SW, Rumbo: N 34° W. Al analizar dichas medidas con el Diagrama de Matawer se señala el comportamiento de la falla como Normal con un componente dextral. El comportamiento dextral de esta falla está relacionado al corrimiento de mesa de bolívar, cuyo rumbo va en dirección SW – NE; este corrimiento originado por los esfuerzos compresivos existentes durante el levantamiento andino es el posible generador de la ruptura entre las formaciones Palmar y León, y a su vez ocasiona el desplazamiento de la Formación Palmar hacia el NE evidenciado por el desvío del Río Chama en esta dirección. Debido a que los sedimentos de la Formación Palmar se encontraban previamente basculados, en esta misma dirección se depositan concordantemente los sedimentos fluviales de la Formación Isnotú, que finalizan la secuencia presente en el área de estudio.

5 Conclusiones y recomendaciones

A partir del levantamiento geológico de superficie en el área comprendida en las zonas aledañas al Sector La Palmita y la representación cartográfica de la misma se permite la corroboración y rectificación de los datos obtenidos de la etapa de precampo, identificación del afloramiento en el área de volúmenes de roca sedimentarias de edades Cretácico (Formación Colón) y Terciario (formaciones Carbonera, León, Palmar e Isnotú), además de depósitos aluviales no cartografiados debido a su pequeña extensión. En la extensión del área se ubican 2 tipos de contactos formacionales: Contactos por falla: entre las formaciones Colón y Carbonera y entre las formaciones León y Palmar; y contactos de tipo transicional entre las formaciones Carbonera y León y entre las formaciones Palmar e Isnotú. El marco geológico-estructural del área se encuentra caracterizado por dos fallas, una Normal (que posee componente Dextral y que marca el contacto entre las formaciones León y Palmar) y otra de tipo Inverso (en el contacto entre las formaciones Colón y Carbonera).

El análisis estratigráfico de las unidades aflorantes en el área de estudio permiten reconocer el ambiente de formación de los sedimentos presentes, mediante el estudio de las columnas estratigráficas levantadas en la etapa de campo y la descripción de las muestras de mano tomadas en los afloramientos, de la siguiente forma: Formación Colón (Ambiente Marino Nerítico), Formación Carbonera (Ambiente

de llanura deltaica), Formación León (Ambiente lacustre con barras subacuáticas), Formación Palmar (Ambiente de frente deltaico), Formación Isnotú (Ambiente fluvial de río anastomosado). La elaboración de la cartografía geológica a escala 1:25000 del área estudiada refleja variaciones entre los contactos formacionales con respecto a la cartografía nacional existente, así como en la ubicación de las fallas geológicas. Es importante resaltar que la realización de la presente investigación trae consigo una serie de limitaciones, como lo es la imposibilidad de acceso por vías convencionales a afloramientos ubicados en la zona este del área de estudio, por lo cual el trazado de los contactos en esta zona es en cierto modo ambiguo y requiere profundización, para diferenciar la posible existencia de otras unidades litológicas cartografiadas; otra de las limitaciones se encuentra en la presencia de afloramientos de gran importancia en propiedades privadas e inseguras a las cuales no se logró el acceso. Por tanto se recomienda retomar la zona noreste con la presencia de personal adecuado para garantizar la seguridad de los investigadores.

Referencias

- González E, 2003, Paleoflora de la Formación Palmar (Mioceno Temprano-Medio) Mérida, Venezuela. Inferencia sobre la vegetación y el clima, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, pp. 130.
- Briseño M; Pérez R, 2007, Estudio estructural y geomorfológico del corrimiento de Mesa Bolívar en la población de Mesa Bolívar y sus alrededores del Estado Mérida. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, pp. 114.
- Dirección General Sectorial de Servigeomin Dirección de Geología, 1997, Léxico Estratigráfico de Venezuela, Tomo I, Tercera Edición, M. J. Editores C.A. Caracas, Venezuela, pp. 411.
- Dirección General Sectorial de Servigeomin Dirección de Geología, 1997, Léxico Estratigráfico de Venezuela (LEV), Tomo II, Tercera Edición, M. J. Editores C.A. Caracas, Venezuela, pp. 407.
- González de Juana C, 1980, Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas, Tomo I y II, FONINVES, Caracas, Venezuela, pp.1031.
- Mapa Topográfico de El Vigía-SE, Carta 5841-I-SE, Ministerio de Obras Públicas, Dirección de Cartografía Nacional.
- Shagam R, 1972, Geología de los andes centrales de Venezuela (Resumen), IV Congreso Geológico Venezolano, Mem. 2, pp. 935-938.
- Sutton FA, 1946, Geology of Maracaibo basin, Venezuela, Amer. Assoc. Petrol. Geol., Bull., 30(10), pp: 1621-1741.
- Liddle R, 1928, The geology of Venezuela and Trinidad, 2nd. Ed. Paleont. Res. Inst., Ithaca, N. Y., pp: 890.

Meza, Hillary: Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad De Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA).

Segovia, Iván: Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad De Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA). Correo electrónico: josetkd1980@hotmail.com

Rivas, Daniel: Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad De Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA). Correo electrónico: erivasdaniel@gmail.com

Chaparro, Lina: Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad De Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA). Correo electrónico: ula.ing.geo@hotmail.com

Maldonado, Jesús: Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad De Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA). Correo electrónico: davidmaldonado_6@hotmail.com

Perdomo, Jessica: Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad De Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA). Correo electrónico: jessicaperdomo87@gmail.com

Pinto, Ann: Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad De Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA). Correo electrónico: annmarie27_89@hotmail.com

Elaboración de un mapa de riesgo geotécnico empleando sistemas de información geográfica en el sector Vuelta de Lola – El Peñón, municipio Libertador del estado Mérida

Rivas, Daniel^{1*}; Meza, Hillary¹; Belandria, Norly¹; Ramirez, Daniel¹

¹Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Geológica.

Mérida. 5101. Venezuela.

*erivasdaniel@gmail.com

Resumen

En Venezuela, estado Mérida, municipio Libertador, carretera vía el Valle, sector Vuelta de Lola - El Peñón, la evaluación del riesgo geotécnico ha sido realizada de forma cualitativa, generando la necesidad de abordar modelos cuantitativos de mayor precisión en evaluaciones multivariantes, a fin de elaborar un mapa de riesgo geotécnico y proponer soluciones a problemáticas de deslizamientos. La primera fase, se orienta a compilar información de planos de topografía y geología del área. La segunda fase, consiste en la caracterización geotécnica de secciones aflorantes. Con base en la información geológica, se obtiene un perfil de suelos residuales, producto de un grado de meteorización muy alto de areniscas y lutitas de la Formación Mucujún, clasificados según el ISRM de 1981. Es posible determinar, para el modelo de estabilidad un análisis de equilibrio límite con mecanismo de rotura circular, criterio de Mohr - Coulomb para el comportamiento del suelo y parámetros de resistencia. Las variaciones del nivel freático, peso del suelo y parámetros de resistencia al corte, permiten una modelación que permiten calcular el factor de seguridad que oscila entre 0,923 y 2,590. Utilizando la interpolación geoestadística de datos recolectados en el SIG con índices asociados a cada talud, se elaboran un conjunto de mapas con metodologías de zonificación de susceptibilidad, amenaza, vulnerabilidad y riesgo propuestas por Suárez en 2012. El producto de la amenaza por la vulnerabilidad permite clasificar el tipo de riesgo geotécnico, presentado en un mapa probabilístico con información sobre el riesgo de la población. Mayormente, la zona presenta susceptibilidad moderada, amenaza moderada, vulnerabilidad multimodal de moderada a muy alta y riesgo geotécnico moderado. Solo el 21,2 % de la zona, posee un riesgo muy alto de fatalidad por la existencia de un dominio geológico-estructural y de factores climáticos que afectan la estabilidad de los taludes y laderas.

ISBN: 978-980-11-1858-9



9 789801 118589

1 Introducción

Al momento de construir una obra civil o extraer un mineral, se realizan generalmente cortes en el terreno natural (ladera) generando un talud, el cual está formado por suelo o macizo rocoso. Dependiendo del material del talud se pueden generar diferentes tipos de superficies de falla, por ejemplo en macizos rocosos la superficie de falla depende de las discontinuidades presentes y pueden generarse roturas plana, cuña y en vuelco, mientras que en suelos la superficie de falla forma aproximadamente un arco de círculo aunque puede aproximarse a la forma parabólica o espiral logarítmica. La inestabilidad de taludes en obras de minería generada por factores externos y antrópicos ayuda a desencadenar movimientos en masa, produciendo desprendimiento del material, obstaculizando carreteras y retardar la extracción del mineral. Por otra parte, la amenaza natural que representa el movimiento en masa en zonas pobladas y en vialidades entre diferentes poblados, necesita ser estudiada a profundidad, por esto, se requiere conocer el origen de los procesos, con la finalidad de proyectar una obra de desarrollo social y que esta se adapte a las condiciones presentes. Existen distintos factores condicionantes en la elaboración y desarrollo de un plan de construcción, dando paso a la generación de riesgos geológicos que influyen en lo social y en lo económico, siendo esto muchas veces la causa de la mayoría de los problemas geotécnicos, aunado a que en Venezuela no existe hasta los momentos una metodología de precisión en evaluaciones multivariadas de zonificación de riesgo geotécnico. La presente investigación se divide en tres fase y estudia la influencia de los parámetros geológicos, geomorfológicos y geotécnicos en la estabilidad de los macizos rocosos y taludes de suelos aflorantes de la Formación Mucujún a lo largo carretera entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón. La primera fase, se orienta a generar y compilar información de planos de topografía y geología del área. La segunda fase, consiste en la identificación y caracterización geotécnica de secciones aflorantes representativas. La tercera fase, evalúa los niveles de riesgo geotécnico resultante del producto de la amenaza por la vulnerabilidad, abordando modelos cuantitativos multivariados, mediante la adopción de estrategias computacionales, validación experimental de las metodologías de zonificación propuestas por Suárez en 2012 y proveer las posibles soluciones de estabilización a la problemática que afecta a la comunidad en general, corrigiendo a su vez los desperfectos que destruyen los tramos viales y lograr caracterizar zonas de mayor y menor estabilidad y tomándose como base para futuros proyectos y reubicaciones en el urbanismo.

2 Marco Referencial

2.1 Ubicación del área de estudio

El sector Vuelta de Lola – El Peñón se encuentra ubicado en Los Andes Venezolanos, específicamente en la pa-

rroquia Milla del municipio Libertador, al norte del estado Mérida. El área en estudio tiene como fuente de estudio dos tramos viales con menos de 4 km de longitud y comprende el área entre el sector San Benito – El Peñón, en la carretera vía El Valle (tramo 1) y el sector Vuelta de Lola – Puente Mucujún, en la troncal 7 (tramo 2). Se encuentra delimitada por un polígono (figura 1) de 78 hectáreas de área (tabla 1).

Tabla 1. Coordenadas geográficas de delimitación del área de estudio.

UTM (WGS 84)				
HUSO	ZONA	ESTE X (m)	NORTE Y (m)	SECTOR
19	P	265704	953656	Vuelta de Lola
		265693	953884	San Benito
		266111	954163	Puente Mucujún
		265582	954837	Cerro las Letras
		266292	955124	El Playón Bajo
		265863	955427	El Peñón

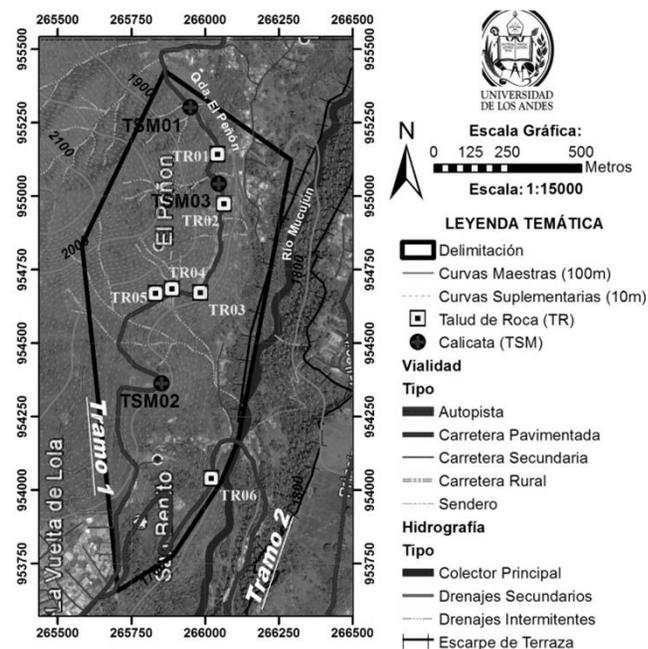


Fig. 1. Imagen satelital del sector Vuelta de Lola – El Peñón con delimitación del área de estudio.

2.2 Antecedentes

Son muchos los investigadores que han aplicado modelos de estabilidad mediante el análisis de equilibrio límite con mecanismo de rotura circular. Entre los métodos utilizados se encuentra el equilibrio límite, estudiado ampliamente por Fellenius 1936, Janbu 1954, Bishop 1955, Morgenstern y col., 1965, Spencer 1967, González de Vallejo, 2002). Recientemente Fernández y Contreras (2013) determinan la estabilidad de los taludes de macizos rocosos de la Formación Mucujún mediante el análisis de equilibrio límite, e identifican los niveles de peligrosidad. De igual manera, Rivas (2016) analiza la estabilidad de los taludes de sue-

los residuales presentes a lo largo carretera entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón. En Venezuela, la evaluación del riesgo geotécnico ha sido realizada tradicionalmente de forma cualitativa. Sin embargo, Blandria y Col., (2015) han empleado modelos cuantitativos con estrategias computacionales de la metodología propuesta por Suárez en 2012, en la vía del municipio Campo Elías, que comunica Mérida con Jají, generando un mapa de zonificación del riesgo geotécnico. La siguiente investigación se basa en adaptabilidad y simplificación de esta metodología para ser extrapolada a taludes de roca y suelos de otras regiones del país.

3 Metodología Empleada

La investigación se inicia con la recopilación de información sobre datos de campo, ensayos de laboratorio (Ugas 1985), análisis y resultados de los estudios efectuados en el área, que corresponden a estudios geológicos y geotécnicos, con la finalidad de compilar todos los datos para la realización del mapa de riesgo geotécnico (Ragozin y col., 2000). Se realiza la fotointerpretación que es un medio de trabajo previo y es buen complemento para la localización de geoformas que evidencian fenómenos geodinámicos recientes, como estructuras geológicas y movimientos en masa. Posteriormente, se procede a la digitalización de cartográfica base (mapa topográfico) en el SIG usando una escala grande (1:15000 a 1:5000), la cual permite la toma de decisiones sobre prevención y manejo del riesgo, esta información topográfica se procesa para obtener un modelo digital de elevaciones (mapa de pendientes). Además, mediante la fotointerpretación y trabajo de prospección en campo, se puede generar el mapa geológico-estructural (González de Vallejo, 2002).

El estudio toma los datos de 6 taludes de roca con su respectiva caracterización geotécnica (Ferrer y col., 2013) de Fernández y Contreras (2013) y los integra con 3 taludes de suelos residuales con todas las clasificaciones y parámetros mecánicos de Rivas (2016), todos ellos comprendidos en la carretera Vuelta de Lola – El Peñón.

Metodología para la elaboración del mapa de amenaza

La figura 2 muestra la metodología correspondiente al modelo secuencial propuesto, que permite un análisis de amenaza a deslizamiento de manera ordenada, en el que se distinguen dos fases secuenciales. La fase 1 orientada a generar y compilar información que identifique los aspectos generales, las características físicas y los estudios anteriores realizados dentro la zona de estudio. La fase 2 consiste en la identificación, trazado y caracterización de las secciones transversales que corresponden a los taludes más vulnerables a largo de la carretera dentro del área de estudio. Se realizan las simulaciones de cada talud mediante el programa computacional SLIDE, lo que permite el cálculo del factor de seguridad (FS) y la estimación de la probabilidad de

rotura (Morgenstern y col., 1965).

Finalmente, se efectúa la zonificación de amenaza de deslizamiento mediante la interpolación geoestadística de los valores estimados de probabilidad de rotura asociados a cada talud (Carrara, 1995).

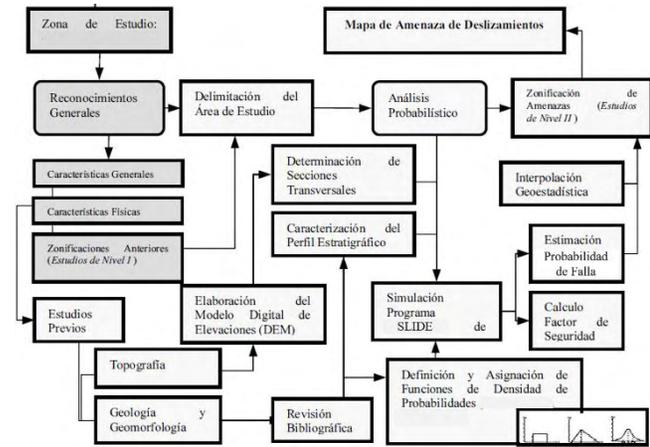


Fig. 2. Imagen satelital del sector Vuelta de Lola – El Peñón con delimitación del área de estudio.

Comunmente, una evaluación preliminar de la amenaza a los deslizamientos se realiza mediante la sumatoria de la susceptibilidad con eventos detonantes (sismos o lluvias). La clasificación de la amenaza, emplea una escala recomendada por Suárez (2012), que zonifica la amenaza en tres categorías: baja, media y alta (tabla 1).

Tabla 1. Escalas recomendadas para la zonificación de amenaza por deslizamientos. Modificado de Suárez (2012).

AMENAZA	FACTORES DE SEGURIDAD ESTÁTICOS	FACTORES DE SEGURIDAD DINÁMICOS	OBSERVACIONES
Baja	Mayores a 1,5	Mayores de 1,15	El escenario de análisis estático debe incluir los niveles de agua S=50 %
Media	1,2 a 1,5	1,0 a 1,15	
Alta	Menores de 1,2	Menores de 1,0	

En la actualidad no existe un consenso sobre cuáles son los valores FS de referencia tendiendo a poca confiabilidad. En este sentido, la propuesta es evaluar parámetros de estimación de la amenaza de deslizamiento de laderas según cinco factores mostrados en la figura 3 y categorizados en la tabla 2. Se describe un formato detallado de evaluación ineludible de parámetros de los factores topográficos, ambientales (tabla 3) y geológicos (tabla 4).



Fig. 3. Diagrama de distribución porcentual de factores de estimación de la amenaza de deslizamiento de laderas

Tabla 2. Distribución porcentual en peso o relevancia de parámetros de estimación de la amenaza de deslizamiento de laderas.

FACTOR	PARÁMETRO	PESO
Conformación de la superficie del talud	Inclinación del talud	11%
	Altura del talud	11%
Condiciones relativas e históricas	Relieve relativo	5%
	Antecedentes de deslizamientos en el sitio, área o región	3%
	Vegetación y uso de la tierra	11%
Efecto del agua	Aguas subterráneas	5%
	Régimen del agua en el talud	5%
Conformación y condiciones del suelo	Tipo de suelo	13%
	Espesor de la capa de suelo.	10%
Conformación y condiciones estructurales del macizo rocoso	Tipo de roca	11%
	Buzamiento de la discontinuidad.	3%
	Relación entre el buzamiento de las discontinuidades y la inclinación del talud.	5%
	Relación de paralelismo entre el talud y las discontinuidades.	3%
	Distancia a una falla geológica importante	4%

Tabla 3. Formato de evaluación de atributos de factores topográficos y ambientales para la estimación de la amenaza de deslizamiento de laderas.

FACTORES TOPOGRÁFICOS Y AMBIENTALES			
Factor	Parámetro	Peso	Observaciones
Inclinación del talud	Más de 45°	2,0	Estimar el valor medio. Úsese clinómetro.
	35° a 45°	1,8	
	25° a 35°	1,4	

Altura del talud	15° a 25°	1,0	Desnivel entre la corona y el valle o fondo de la cañada.
	Menos de 15°	0,5	
	Menos de 50 m	0,6	
	50 a 100 m	1,2	
Relieve relativo	100 a 200 m	1,6	Úsense nivelaciones, planos o cartas topográficas.
	Más de 200 m	2,0	
	5 a 20 m	0,1	
	20 a 50 m	0,2	
	50 a 100 metros	0,3	
Antecedentes de deslizamientos en el sitio, área o región	101 a 300 metros	0,6	Diferencia de altura entre la divisoria de aguas y el valle
	Más de 300 metros	1,0	
	No se sabe	0,3	
	Algunos someros	0,4	
Vegetación y uso de la tierra	Sí, incluso con fechas	0,6	Reseñas verosímiles de lugareños.
	Zona urbana	2,0	
	Cultivos anuales	1,5	
	Vegetación intensa	0,0	
	Vegetación moderada	0,8	
Aguas subterráneas	Área deforestada	2,0	Considérese no sólo la ladera, sino también la plataforma en la cima.
	Nivel freático superficial	1,0	
	Nivel freático inexistente	0,0	
Régimen del agua en el talud	Zanjas o depresiones donde se acumule agua en la ladera o la plataforma	1,0	Detectar posibles emanaciones de agua en el talud.
	Sobresaturado	1,0	
	Saturado	0,8	
	Muy húmedo	0,5	
	Húmedo	0,2	
	Seco	0,0	

Tabla 4. Formato de evaluación de atributos de factores geotécnicos para la estimación de la amenaza de deslizamiento de laderas.

FACTORES GEOTÉCNICOS			
Factor	Parámetro	Peso	Observaciones
Condiciones de suelos y/o rocas	Suelos granulares medianamente compactos a sueltos. Suelos que se reblandecen con la absorción de agua. Formaciones poco consolidadas.	1,5 a 2,5	Vulnerables a la erosión; o suelos de consistencia blanda. Multiplicar por 1,3 si está agrietado.
	Suelos arcillosos consistentes o arenos limosos compactos.	0,5 a 1,0	
	Lutitas y rocas metamórficas (filitas, pizarras y esquistos) de poco a muy intemperizadas.	1,2 a 2,0	
	Rocas sedimentarias (areniscas, conglomerados, etc.) y tobas competentes.	0,3 a 0,6	

Aspectos estructurales en formaciones rocosas	Cuarcitas, calizas, rocas ígneas (granito, basalto, riolita, etc.) y Gneises.	0,2 a 0,4	Multiplicar por 2 a 4 según el grado de meteorización.	
	Espesor de la capa de suelo.	< 5 m	0,5	Revisense cortes y caídas; o bien, recúrrase a exploración manual.
		5 a 10 m	1,0	
		10 a 15 m	1,4	
		15 a 20 m	1,8	
	Buzamiento de la discontinuidad.	< 15°	0,20	Considérense planos de contacto entre formaciones, grietas, juntas y planos de debilidad.
		16° a 25°	0,25	
		26° a 35°	0,30	
		36° a 45°	0,40	
		> 45°	0,50	
	Relación entre el buzamiento de las discontinuidades y la inclinación del talud.	> 10°	0,30	Diferencia entre buzamientos. El ángulo será positivo si el buzamiento de la discontinuidad es mayor que la inclinación del talud.
		0° a 10°	0,50	
		0°	0,70	
		0° a -10°	0,80	
		> -10°	1,00	
Relación de paralelismo entre el talud y las discontinuidades.	> 30°	0,20	Ángulo formado entre la dirección de discontinuidad más representativa y el talud. Si los rumbos son del mismo cuadrante se restan, por el contrario se suman.	
	21° a 30°	0,25		
	11° a 20°	0,30		
	6° a 10°	0,40		
	< 5°	0,50		
Distancia a una falla geológica importante.	0 a 200 m	0,8	Falla geológica importante es la que presenta evidencias de fracturamiento de la roca a una distancia de más de 100 metros.	
	200 a 500 m	0,6		
	500 a 1000 m	0,3		
	1 a 2 km	0,2		
	2 a 5 km	0,1		

Tabla 4. Estimación del grado de amenaza de deslizamiento de laderas.

GRADO	DESCRIPCIÓN	SUMA DE LAS CALIFICACIONES
I	Amenaza Muy Baja	Menos de 5
II	Amenaza Baja	5 a 7
III	Amenaza Moderada	7 a 8,5
IV	Amenaza Alta	8,5 a 10
V	Amenaza Muy Alta	Más de 10

La suma total de los pesos permite obtener una valoración y clasificando según la tabla 4 se puede estimar el grado de amenaza a deslizamientos de cada talud.

Los datos son exportados al SIG donde es empleado el método de interpolación Kriging o Spline y se realiza una reclasificación según la clase o grado de estimación que permite la zonificación de la amenaza.

Metodología para la elaboración del mapa de vulnerabilidad

El mapa de vulnerabilidad, muestra el grado de pérdida o destrucción, de un elemento señalado o de un grupo de elementos en riesgo, como resultado de la ocurrencia de un fenómeno natural de magnitud determinada. La realización de este mapa muestra los focos donde se concentran la mayor cantidad de elementos expuestos a amenazas por deslizamientos, como poblados, caseríos, carreteras y cualquier otra estructura. La vulnerabilidad depende principalmente de la exposición del elemento a la amenaza. Por ejemplo, a mayor distancia del deslizamiento, la vulnerabilidad tiende a ser menor. Generalmente, a mayor velocidad del movimiento, la vulnerabilidad va a ser mayor en el caso de los flujos. Del mismo modo, las amenazas de caídas de roca, el tamaño y la velocidad de los bloques, afecta el valor de la vulnerabilidad. La estimación de la vulnerabilidad consta de la evaluación de los casos y rangos de pérdidas sociales o humanas (tabla 5), físicas en obras o vialidades (tabla 6) y económicas (tabla 7). De esta manera, el promedio total de los índices de vulnerabilidad en cada punto, se expresan en una escala de 0 (no pérdida) a 1 (pérdida total), que exportados al SIG son posibles de interpolar, para obtener un mapa del área de estudio de las áreas con más vulnerabilidad, tomando también en consideración puntos adicionales donde no existen elementos expuestos, lo que implica una vulnerabilidad nula o baja en algunas zonas. Se clasifican los grados de vulnerabilidad mediante la tabla 8, permitiendo la zonificación de áreas vulnerables.

Tabla 5. Vulnerabilidad social o humana.

CASO	RANGO DE PÉRDIDAS	ÍNDICE	GRADO	
1. No hay personas afectadas.	0 %	0,00	I	Muy Baja
2. Se requiere evacuar personas, pero no hay personas heridas.	1 – 25 %	0,25	II	Baja
3. Personas heridas, pero las personas continúan en sus actividades.	26 – 50 %	0,50	III	Moderada
4. Personas seriamente heridas, hasta el 50 % de discapacidad.	51 – 75 %	0,75	IV	Alta
5. Personas muertas de 51 a 100% de discapacidad.	76 – 100 %	1,00	V	Muy Alta

Suárez (2012) expresa que el riesgo generalmente es estimado como el producto de la probabilidad de la amenaza por las consecuencias para los elementos en riesgo, donde A=Amenaza y V=Vulnerabilidad.

$$R_s = A \times V \quad (1)$$

El mapa de riesgo es la superposición de los elementos o parámetros de los mapas indicados de amenazas y vulnerabilidad, que permite visualizar un plano delimitando las áreas de riesgo, que es el número esperado de vidas humanas perdidas, personas heridas, daño a la propiedad y pérdidas económicas y ambientales, relacionadas con la ocurrencia de un determinado fenómeno (Suárez 2012).

Tabla 6. Vulnerabilidad física en obras y vialidades

DESCRIPCIÓN	RANGO DE PÉRDIDAS	ÍNDICE	GRADO	
1. Estructuras intactas.	0 %	0,00	I	Muy Baja
2. Daños locales.	1 – 25 %	0,25	II	Baja
3. Daños serios pero posibles de reparar.	26 – 50 %	0,50	III	Moderada
4. Destruído en su mayoría y difícil de reparar.	51 – 75 %	0,75	IV	Alta
5. Destrucción total.	76 – 100 %	1,00	V	Muy Alta

Tabla 7. Vulnerabilidad económica.

DESCRIPCIÓN	RANGO DE PÉRDIDAS	ÍNDICE	GRADO	
1. No hay interrupciones en las actividades económicas.	0 %	0,00	I	Muy Baja
2. Interrupciones cortas, temporales. Desde horas hasta un día.	1 – 25 %	0,25	II	Baja
3. Interrupciones temporales de días, hasta una semana.	26 – 50 %	0,50	III	Moderada
4. Interrupciones temporales largas, de semanas a meses.	51 – 75 %	0,75	IV	Alta
5. Interrupción permanente.	76 – 100 %	1,00	V	Muy Alta

Tabla 8. Estimación total del grado de vulnerabilidad.

GRADO	DESCRIPCIÓN	RANGO DE PÉRDIDAS	CALIFICACIÓN DE ÍNDICE PROMEDIO
I	Vulnerabilidad Muy Baja	0 %	0,00
II	Vulnerabilidad Baja	1 % – 25 %	0,25
III	Vulnerabilidad Moderada	26 % – 50 %	0,50
IV	Vulnerabilidad Alta	51 % – 75 %	0,75
V	Vulnerabilidad Muy Alta	76 % – 100 %	1,00

Metodología para la elaboración del mapa de riesgo geotécnico

En la práctica, el riesgo es definido por la magnitud de las consecuencias de la amenaza (ecuación. 1). Rivas (2016), dándole un peso determinado a cada factor y analizando las situaciones particulares del área, propone modificaciones en los valores de Belandria y col. (2014) de la clasificación del riesgo geotécnico categorizandola en cinco grados según lo mostrado en la tabla 9.

Tabla 9. Estimación total del grado de riesgo geotécnico.

GRADO	DESCRIPCIÓN	CALIFICACIÓN DE ÍNDICE PROMEDIO
I	Riesgo Muy Bajo	Menos de 3
II	Riesgo Bajo	3 – 6
III	Riesgo Moderado	7 – 12
IV	Riesgo Alto	13 – 16
V	Riesgo Muy Alto	Más de 16

4 Discusión y Resultados

4.1 Análisis probabilístico de riesgo geotécnico de deslizamiento

Dentro del área de estudio y basados en el plano topográfico, se identifican las pendientes pronunciadas y sobre estas y de modo perpendicular a las curvas de nivel y carretera se trazan las secciones correspondientes de los taludes estudiados. En cada sección transversal y basada en la información geológica y geomorfológica con que se cuenta, se asume un perfil estratigráfico del terreno como material rocoso meteorizado para los taludes de roca y un perfil de suelo residual para los demás taludes.

Por la complejidad del perfil estratigráfico, este se simplifica en estratos de espesores estimados donde se asume una profundidad máxima hasta la roca madre de 40 m basados en la estimación del trabajo en campo durante la prospección geológica – geomorfológica.

Tabla 10. Evaluación del grado de meteorización de los taludes.

ID TALUD	GRADO METEORIZACIÓN	TIPO
TSM01	V	Completamente Meteorizado
TSM02	V	Meteorizado
TSM03	VI	Suelo Residual
TR01	II	Ligeramente Meteorizado
TR02	II	Meteorizado
TR03	III	Moderadamente Meteorizado
TR04	II	Ligeramente Meteorizado
TR05	III	Moderadamente Meteorizado
TR06	III	Meteorizado

Es importante destacar que el material rocoso se encuentra muy meteorizado, por lo cual se considera el comportamiento de algunos de los taludes completamente como

un suelo (tabla 10). Los estratos identificados como suelo son residuales de la formación geológica presente (Fm. Mucojún) con espesor variable entre 5 y 10 m.

La caracterización propiamente dicha se asume en base a la información geológica disponible en Rivas (2016) y Contreras y col. (2014). Por otro lado, las unidades de material sedimentario son agrupadas de acuerdo a la similitud de su clasificación estimada según los sistemas AASHTO y SUCS mostrados en la tabla 11.

Tabla 11. Estimación total del grado de riesgo geotécnico.

CALICATA N°	CLASIFICACIÓN SUCS	CLASIFICACIÓN AASHTO
TSM01	SW - SC	A-2-6 (0)
TSM02	SP	A-2-4 (0)
TSM03	SW	A-2-6 (0)

La asignación de las distribuciones de probabilidad de los distintos parámetros que intervienen en el modelo de estabilidad, se realizan en base a las recomendaciones y sugerencias (Ayala, 2002). A los parámetros como nivel de agua (h_w) y peso específico (γ) que tienden a ser inciertos por la poca información, se les asigna una distribución uniforme, en tanto que al ángulo de fricción (ϕ) y la cohesión (C) que tienden a valores menos variables de la media, se les asigna una distribución normal.

Otros parámetros como la cohesión aparente en suelos no saturados o el efecto de las raíces superficiales, son simplificados durante la simulación de estabilidad, debido a que un estudio detallado de estos aspectos no influye significativamente en la probabilidad de rotura (Belandria y col., 2014).

La interpolación geoestadística de los datos obtenidos según la estimación del grado de amenaza (estimando la probabilidad de rotura en toda el área de estudio) y vulnerabilidad (grado de pérdida o destrucción), logra zonificar los niveles de amenaza y vulnerabilidad mostradas en las figuras 4 y 5.

Tabla 12. Clases o grados resultantes de las clasificaciones y metodologías en los taludes comprendidos entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón, estado Mérida.

ID TALUD	GRADO DE AMENAZA	GRADO DE VULNERABILIDAD	FS BISHOP	GRADO DE RIESGO
TSM01	II	II	2,590	II
TSM02	IV	III	1,148	III
TSM03	IV	IV		IV
TR01		III	1,331	
TR02	III	IV	1,4	III
TR03		III	1,254	
TR04	IV	III	1,4	
TR05		III		
TR06	III	III	1,4	III



Fig. 4. Mapa de amenaza a deslizamientos del sector Vuelta de Lola – El Peñón.

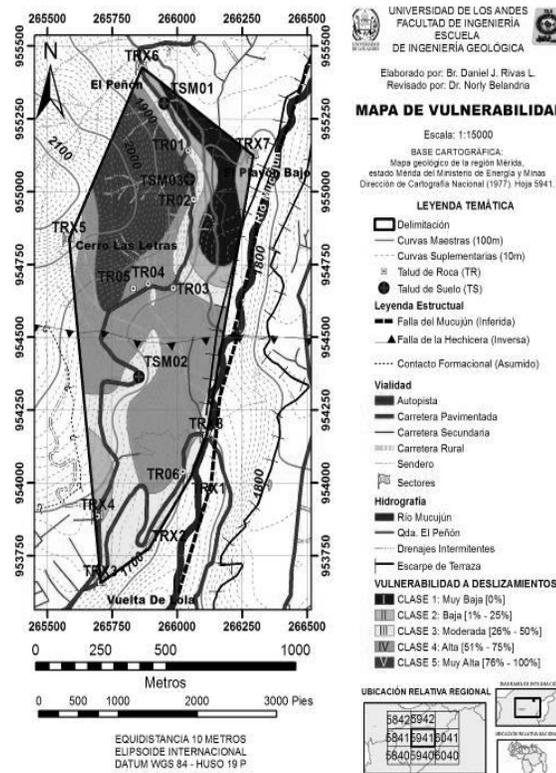


Fig. 5. Mapa de vulnerabilidad del sector Vuelta de Lola – El Peñón.

4.2 Generación del mapa de riesgo geotécnico

Del producto de las clases de amenaza y vulnerabilidad se obtienen finalmente valores estimados de riesgo (tabla 12). Usando el método de estimación Spline, se obtiene el mapa de probabilidad de rotura, el cual, por medio de una serie de operaciones de filtrado de imágenes en SIG, se deriva en el mapa de riesgo geotécnico (figura 6) con probabilística de deslizamiento evaluado en cinco categorías, desde muy baja a muy alta.

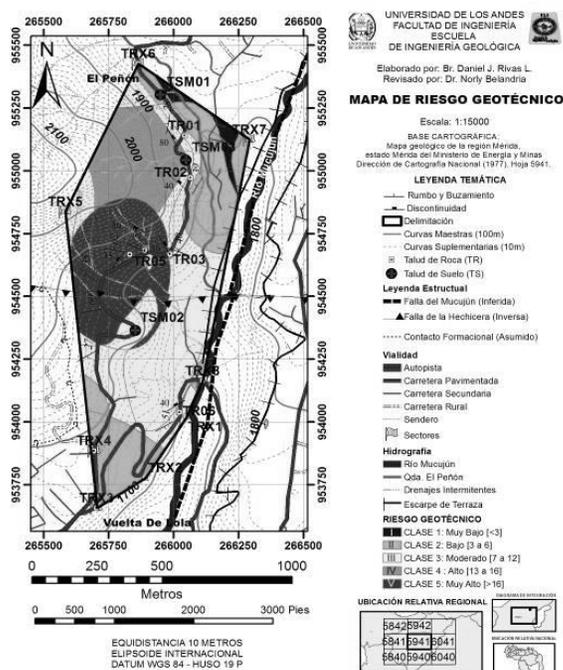


Fig. 6. Mapa de riesgo geotécnico a deslizamientos para la zona comprendida entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón, estado Mérida.

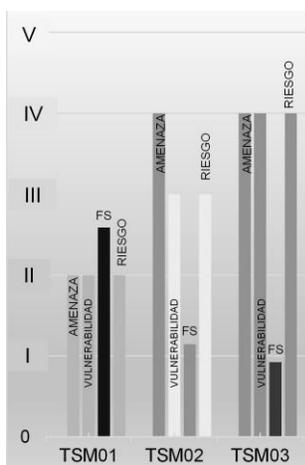


Fig. 7. Diagrama de clases resultantes para las clasificaciones y metodologías en los taludes de suelos comprendidos entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón, estado Mérida.

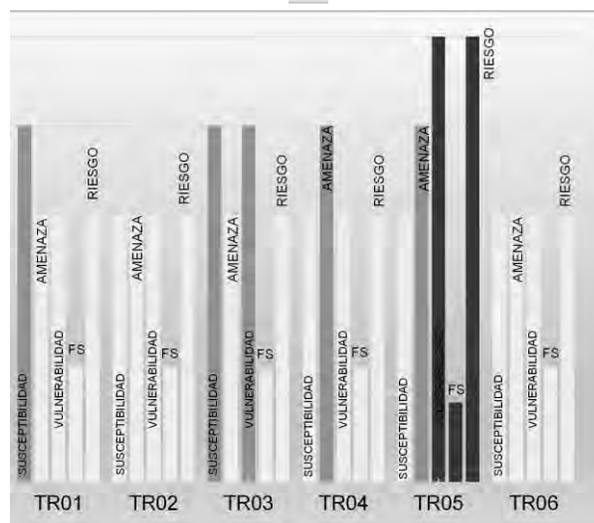


Fig. 8. Diagrama de clases resultantes para las clasificaciones y metodologías en los taludes de macizos rocosos comprendidos entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón, estado Mérida.

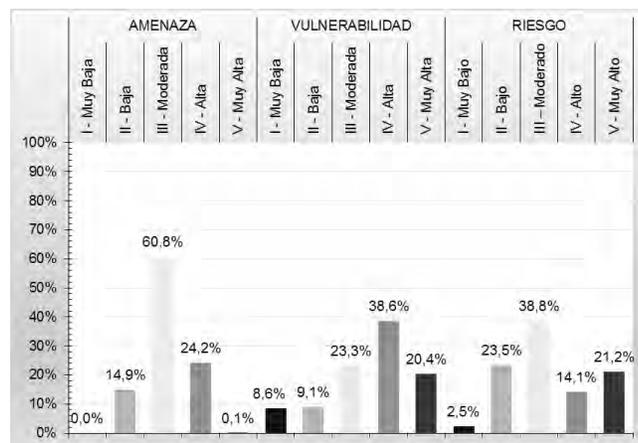


Fig. 9. Diagrama de distribución porcentual de grados resultantes de las clasificaciones de amenaza, vulnerabilidad y riesgo geotécnico a deslizamientos en el área comprendida entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón, estado Mérida.

4.3 Propuestas para la mitigación del riesgo geotécnico y recomendaciones de estabilización de taludes

La estabilidad de los perfiles de los taludes, en función del factor de seguridad que presente, permite priorizar la actuación para cada talud. Por ello, adaptando la investigación de gestión de riesgos en carreteras de montaña propuesta por Ulloa y col. (2007), se propone la relación para estimar la prioridad de actuación en los taludes del sector Vuelta de Lola – El Peñón, en la cual, combinando los factores de seguridad de los taludes de roca y la resistencia normalizada de los taludes de suelo (tabla 13), se estima mediante un diagrama en la figura 10 la prioridad de actuación a considerar, para los taludes comprendidos entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón, estado Mérida.

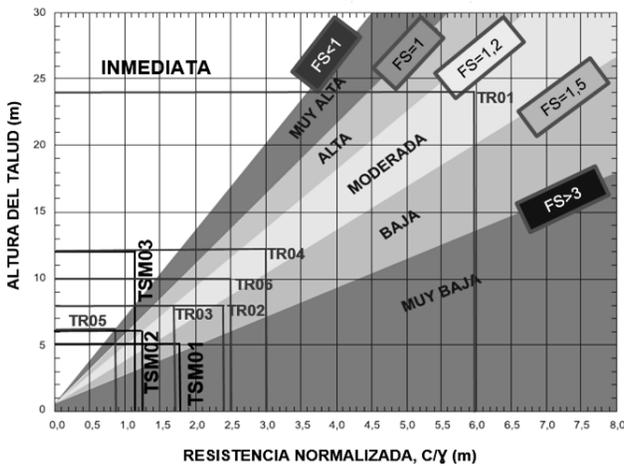


Fig. 10. Diagrama de relación geométrica para la mitigación del riesgo geotécnico según el factor de seguridad y ángulo de fricción interna de los taludes de suelo comprendidos entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón, estado Mérida.

Tabla 13. Parámetros de resistencia de los taludes de suelos comprendidos entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón, estado Mérida.

PARÁMETROS	TSM01	TSM02	TSM03
Resistencia en condición no drenada, C_1 (kN/m ²)	46,17	29,68	30,43
Resistencia en condición drenada, C_2 (kN/m ²)	35,67	14,70	10,46
Peso Unitario, γ_m (kN/m ³)	25,72	24,09	26,12
C_1/γ_m en condición no drenada	1,80	1,23	1,16
C_2/γ_m en condición drenada	1,39	0,61	0,40
Altura del talud (m)	5	6	12
Factor de seguridad estático, FS [para S=50 %]	2,588	1,242	0,959
Factor de seguridad estático, FS [para S=100 %]	2,191	0,865	0,658

Considerando el nivel de riesgo de los taludes de suelos y la prioridad de actuación, se propone para la mitigación del riesgo geotécnico la disminución de las líneas de

relación geométrica mostradas en la figura 11, las cuales implican una disminución en el ángulo de la pendiente de ladera o terreno. Por ello, se recomienda la realización de bermas junto a bioingeniería en los taludes de suelos comprendidos entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón del estado Mérida.

De igual manera, existen variaciones en los grados de riesgo y la prioridad de actuación considerada, debido a las diferentes disposiciones que tienen los taludes de rocas a lo largo de la zona de estudio, encontrándose algunos en curvas, como es el caso de los taludes TSM02, TR01, TR02 y TR03, cuestión que desfavorece, debido a la distancia de visibilidad y vulnerabilidad moderada. En el caso del talud TR02, el índice de susceptibilidad disminuye debido a las características geológicas presentes, las cuales, son menos desfavorables que las existentes en los taludes TR01 y TR03. En el talud TR05, el grado de riesgo resultante (V – Muy Alto) es producto del tamaño de los bloques presentes y de las características geológicas-estructurales, siendo muy desfavorables, sin embargo, en éste, el índice de susceptibilidad es moderado como consecuencia a las características geomecánicas en dicho talud. El talud TSM03, posee los menores factores de seguridad y un grado IV (Alto) en todas las clasificaciones, considerándose inmediata su prioridad de estabilización.

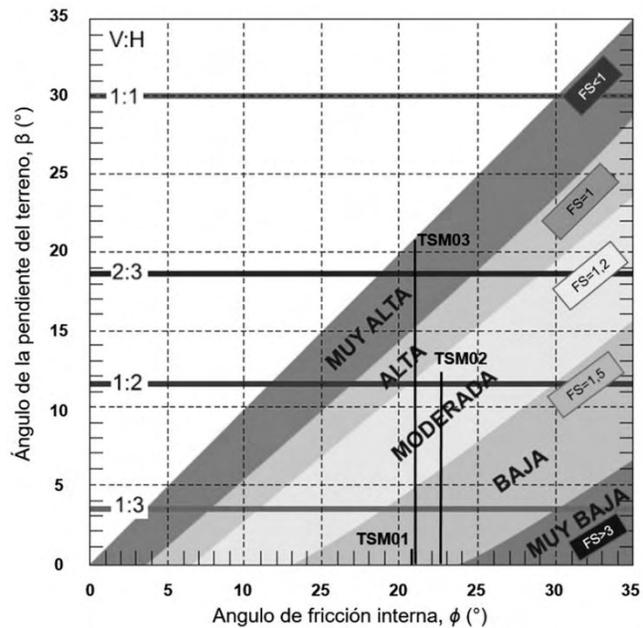


Fig. 11. Diagrama de clases resultantes para las clasificaciones y metodologías en los taludes de macizos rocosos comprendidos entre el sector Vuelta de Lola – El Peñón, estado Mérida.

5 Conclusiones

El estudio fotogeológico en el área muestra que los rasgos estructurales controlan la estabilidad del terreno con presencia de deslizamientos, cárcavas erosivas y socavamientos.

La hidrografía está representada por drenajes paralelos y dendríticos (algunos intermitentes) permitiendo identificar el material sedimentario y cuaternario. Los mapas de amenaza y de vulnerabilidad, permiten determinar el riesgo específico con probabilística de deslizamiento de la zona y el nivel de riesgo promedio se encuentra entre moderado a alto.

La evaluación de la amenaza indica que el 60,8% de la zona posee grado III, es decir, niveles de amenaza moderada a deslizamientos y los índices de vulnerabilidad obtenidos indican una distribución multimodal, en la cual el 38,6% posee grado IV (alto), el 23,3% grado III (moderado) y el 20,4% grado V (muy alto) en los niveles vulnerables. El mapa de riesgo geotécnico, permite visualizar que el sector El Peñón en el talud TSM03 y TR05 presenta un nivel de riesgo muy alto, debido al factor de seguridad que se tiene del talud en la zona y una amenaza alta debido a los rasgos geológicos - estructurales existentes.

En el sector de El Playón Bajo se observan los taludes medianamente estables, implicando que el área urbanizada presenta riesgo moderado considerable. Parte importante de la carretera y 21,2% del área, se encuentran dentro del nivel V de riesgo, el cual es considerado muy alto y de fatalidad, de lesiones múltiples o muertes a una sociedad que hace vida dentro de la zona expuesta a deslizamientos y quien tiene un sistema de vida particular que lo puede exponer a este.

De igual manera, solo el 26% del área estudiada posee los tipo I y II, considerados niveles de riesgo de muy bajo a bajo grado, para el cual, para los propósitos de vida o trabajo la sociedad está preparada a aceptar tal como es sin preocupación de su manejo, ni considerar justificable realizar gastos para reducir o mitigar dichos riesgos.

Se recomienda un estudio detallado de los rasgos estructurales, porque estos afectan dicha área, debido a los deslizamientos asociados a las fallas de la zona (cuyo factor de seguridad es inestable). Se debe realizar una planificación urbana tomando como base el mapa de riesgo geotécnico mostrado, teniendo en cuenta que el mismo varía al agregarle nuevas obras de infraestructura, por tanto, debe actualizarse. También, se recomienda un reordenamiento territorial en las zonas de alto a muy alto riesgo. Un factor importante que se debe considerar, es el agua superficial o de escorrentía, colocando cunetas de pie de carretera, zanjas en la cresta de laderas, con mantenimiento constante y bermas junto con bioingeniería para los taludes de suelo. La metodología propuesta y aplicada en este proyecto para el

análisis probabilístico de amenaza de deslizamiento y riesgo geotécnico, puede ser empleada en otras carreteras del estado Mérida, que presentan características similares a la zona de estudio.

Referencias

- Ayala F, 2002, Análisis de riesgos por movimiento de ladera. Riesgos naturales, Ariel S.A., Barcelona.
- Belandria N, Bongiorno F, De Barcia I, Torres J, Riveros F, 2014, Estudio de la estabilidad de taludes aplicando el método de equilibrio límite en el sector Las Cruces, vía Jají - Mérida, estado Mérida, Geominas, 42(64), pp.123-132.
- Belandria N, Bongiorno F, Rivas D, Moreno S, 2015, Mapa de riesgo geotécnico con fines de urbanismo en la vía de Mérida-Jají, Estado Mérida, From Fundamentals to Applications in Geotechnics, doi:10.3233/978-1-61499-603-3-2948, pp. 2948-2956.
- Carrara A, Cardinali M, Guzzetti F, Reichenbach F, 1995, GIS technology in mapping landslide hazard. Geographical information systems in assessing natural hazard, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, pp. 135-176.
- Contreras I, Fernandez E, Belandria N, 2014, Determination of the stability and identification of risk level in slopes between Vuelta de Lola community - El Peñón community, Mérida-Venezuela, Rock Engineering and Rock Mechanics: Structures in and on Rock Masses, doi: 978-1-138-00149-7, pp. 415-420.
- Ferrer M, Gonzalez de VL, 2007, Manual de campo para la descripción y caracterización de macizos rocosos en afloramientos, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, (2 ed.).
- Fernández E, Contreras I, 2014, Determinación de la estabilidad e identificación del nivel de riesgo en taludes comprendidos en el sector Vuelta de Lola - El Peñón, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- González de Vallejo L, Ferrer M, OrtuñoL, Oteo C, 2002, Ingeniería geológica, Pearson Education, Madrid, España.
- Morgenstern N, Price V, 1965, The analysis of the stability of general slip surfaces, Geotechnique 15.
- Ragozin AL, Tikhvinsky IO, 2000, Landslide Hazard, vulnerability and risk assessment, 8th international symposium on landslides Cardiff, pp. 1257-1262.
- Rivas D, 2016, Elaboración del mapa de riesgo geotécnico en el sector Vuelta de Lola-El Peñón, municipio Libertador del estado Mérida, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Suárez J, 2012, Deslizamientos, Universidad Industrial Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Ugas C, 1985, Ensayos de laboratorio en mecánica de suelos, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Ulloa Á, Vargas W., 2007, Metodología simplificada para evaluación de vulnerabilidad geotécnica de terraplenes en carreteras de montaña de Costa Rica. Infraestructura Vial, No. 18, pp. 4-14.

Rivas, Daniel: Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad De Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA).

Meza, Hillary: Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad De Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA).
Correo electrónico: nahara_93@hotmail.com.

Belandria, Norly: Ingeniero Geólogo, PhD., Departamento de Geomecánica, Grupo GIGA, Profesora, Universidad de Los Andes (ULA). Mérida-Venezuela.
Correo electrónico: nbelandria@ula.ve.

Ramirez, Daniel: Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad De Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA).
Correo electrónico: danielramirz@gmail.com.

Capítulo 119

Reflexiones sobre transitorios electromagnéticos en plantas fotovoltaicas de gran escala: ejemplo planta fotovoltaica de gran escala en el Archipiélago de Los Roques - Venezuela

Méndez, Yarú^{1*}; Acosta, Ismael¹, Rodríguez, Juan Carlos¹; Ramírez, Jorge¹; Calzadilla, Andrés¹; Bermúdez, Juan¹; Martínez, Miguel²

¹Conversión y Transporte de Energía – Alta Tensión, Universidad Simón Bolívar
Sartenejas, Miranda, Venezuela.

²Facultad de Ingeniería,
Universidad de La Salle Bajío, León, Méjico.

*yarumendez@usb.ve

Resumen

En la operación del lado de corriente continua (CC) o generador fotovoltaico (PV) en una granja fotovoltaica de gran escala, pueden imponer, bajo ciertas condiciones de cortocircuito, maniobras en los interruptores, sobretensiones, etc., efectos adversos como condiciones anómalas de voltaje y corriente; al igual que causar pérdidas económicas por salidas inesperadas de operación. El objetivo de esta publicación radica en profundizar el estudio de dichos efectos en el lado de CC de la planta fotovoltaica, tomando como ejemplo la planta fotovoltaica en la isla Gran Roque en el archipiélago de los Roques en Venezuela.

ISBN: 978-980-11-1858-9



9 789801 118589

1 Introducción

Los sistemas de generación de energía basados en energía solar y eólica, son los únicos que están expuestos a la intemperie y especialmente a ambientes corrosivos costeros, cambios de temperatura, tormentas, descargas atmosféricas, granizo, etc.

Dichos sistemas son sometidos a una exigencia mayor, cuando eventos inesperados ocurren en la red eléctrica, a saber: sobretensiones, condiciones anómalas de operación en la red y transitorios electromagnéticos fortuitos.

Similarmente, tomando en cuenta topología eléctrica compleja de las granjas fotovoltaicas y eventos de puesta en operación y desconexiones relacionadas con sus maniobras diarias, suelen producirse condiciones de régimen transitorios en forma de voltajes y corrientes, en particular, en el lado de corriente continua (CC) en donde se suelen instalar los paneles fotovoltaicos.

El objetivo de esta publicación consiste en analizar regímenes transitorios en relación con a la contingencia de cortocircuito de módulos o generadores fotovoltaicos (voltaje y la corriente de la planta). Dicho análisis se basa en la validación en investigaciones anteriores y modelación del efecto de la tensión de circuito abierto durante fase de cortocircuito que pueden tener como consecuencia directa el daño parcial o total en la instalación eléctrica en el lado de corriente continua (CC).

2 Marco Teórico

En zonas geográficas con ambiente costero y elevada irradiación solar durante todo el año, como el archipiélago de los Roques, se incrementa la exigencia eléctrica en toda la planta fotovoltaica, especialmente en la instalación de corriente continua (CC) y el sistema de puesta a tierra (SPAT). Particularmente un suelo con características salinas corrosivas como el costero, representa un reto para un sistema de puesta a tierra, pues la corrosión es severa, haciendo que el mismo tenga una vida útil del orden de los meses (menos de un año).

La granja fotovoltaica en estudio en el archipiélago de los Roques cuenta con las siguientes características (ver Fig. 1):

- Potencia nominal de aprox. 1.06 MWp (megavatios pico).
- El sistema de soporte de los módulos (herrajes) está fabricado en concreto y aleación de metal.
- Dos inversores fotovoltaicos centrales con una potencia activa nominal de aprox. 650 kW, los cuales hacen posible la conexión a la red eléctrica de distribución de la isla, al igual que la inyección de potencia eléctrica desde el generador fotovoltaico.
- Módulos fotovoltaicos con tecnología policristalina de alta eficiencia de conversión de energía (mayor al 12%).

La granja fotovoltaica está conectada al sistema eléctrico de la isla, el cual cuenta con dos grupos electrógenos operando con combustible fósil (Diesel o gasoil) de gran potencia (mayor a 700 kVA).

Una explicación más detallada sobre las mediciones, validación y detalles de los modelos de simulación en el software EMTP-ATP puede consultarse en las referencias.

La topología aproximada de la granja solar fotovoltaica Gran Roque se presenta en la Fig. 2 y consta de ocho cajas de conexión identificadas con las letras CB, del inglés "Combiner Boxes".



Fig. 1. Planta fotovoltaica de gran escala en el Gran Roque, Venezuela.

Cada caja de conexión agrupa aprox. 480 módulos fotovoltaicos en grupos de 10 módulos fotovoltaicos conectados en serie o cadena (del inglés "PV-strings") con el fin de suplir el voltaje en CC requerido para la operación adecuada de los inversores fotovoltaicos centrales.

De igual manera se presenta el punto donde se simula el cortocircuito sólido con la la palabra (falla) un uno de los inversores.

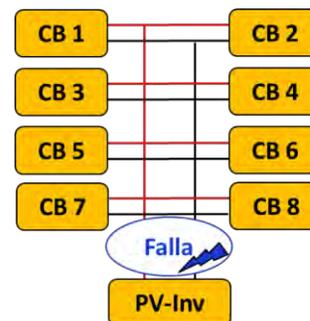


Fig. 2. Topología aproximada e indicación del cortocircuito simulado (falla) en la granja fotovoltaica de gran escala Gran Roque, Venezuela. NOTA: Las iniciales CB se interpretan como caja de conexión; del Inglés "Combiner Boxes".

3 Procedimiento: Validación de los modelos y Simulación de las condiciones de cortocircuito en la granja Fotovoltaica

3.1 Mediciones de cortocircuito y validación de modelos de simulación

La siguiente condición de cortocircuito es medida en la barra de corriente continua del inversor fotovoltaico. Conectando solamente la caja de conexión (caja CB1 mostrada en la Fig. 2), la cual está integrada por 1.600 módulos fotovoltaicos y ubicada en el perímetro más lejano al inversor y cuya corriente prospectiva de cortocircuito de es aprox. 160 A.

Los regímenes transitorios de voltaje y corriente muestran una respuesta oscilatoria con la tendencia en régimen permanente a la corriente de cortocircuito prospectiva de 160 A; dicha condición oscilatoria está determinada en mayor proporción por la topología de la planta (cables, conexiones, separación de las cajas de conexión, cableado, etc.) y el sistema de puesta a tierra de toda la instalación, el cual debe estar diseñado para poder ser operado bajo severas condiciones de corrosión y salinidad de un ambiente costero.

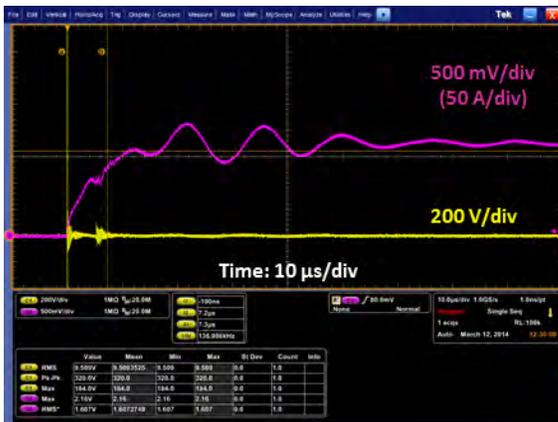


Fig. 3. Medición de cortocircuito en lado de CC del inversor fotovoltaico con la caja de conexión más lejana conectada (CB1). Tensión (amarillo) y corriente de cortocircuito (magenta). Tensión inicial de circuito abierto de los módulos: 845 V.

Los regímenes transitorios de voltaje y corriente muestran una respuesta oscilatoria con la tendencia en régimen permanente a la corriente de cortocircuito prospectiva de 160 A; dicha condición oscilatoria está determinada en mayor proporción por la topología de la planta (cables, conexiones, separación de las cajas de conexión, cableado, etc.) y el sistema de puesta a tierra de toda la instalación, el cual debe estar diseñado para poder ser operado en las severas condiciones de corrosión y salinidad de un ambiente costero.

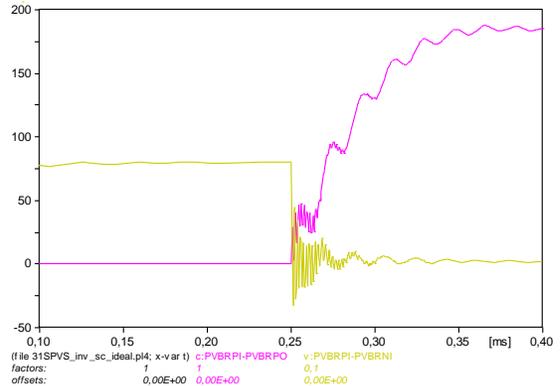


Fig. 4. Simulación: Cortocircuito en lado de CC del inversor fotovoltaico con la caja de conexión CB1 más lejana conectada. Tensión (amarillo) y corriente de cortocircuito (magenta). Tensión inicial de circuito abierto de los módulos: 845 V.

La simulación muestra una respuesta similar aceptable, más no exacta, en comparación con la medición; dejando como interpretación, que los modelos de simulación son una opción viable a la hora de evaluar otros efectos para esta topología de planta fotovoltaica. Una vez validadas las simulaciones con las mediciones, se procede a estudiar el efecto del cortocircuito sobre los transitorios en forma de voltaje y corriente.

3.1 Simulación de la Granja Fotovoltaica Gran Roque, Venezuela

Los modelos de simulación se explican y detallan en las referencias, así como los detalles de los parámetros implementados con la herramienta computacional ATP-EMTP, en donde se integran todos los modelos de los componentes de la granja fotovoltaica explicados en la sesión 0 de este documento, a saber: módulos fotovoltaicos, sistema de soporte, sistema de puesta a tierra, cajas de conexión, cableado en corriente continua (DC), interruptores, inversor fotovoltaico, cableado en corriente alterna (AC), transformador de distribución y modelación del sistema de distribución con un equivalente theThevenin.

4 Discusión y Resultados

En la Fig. 5 se muestra el resultado de la simulación con respecto a la corriente de cortocircuito en el lado de corriente continua según la falla estudiada en la Fig. 2.

Las simulaciones muestran la corriente total de cortocircuito en la barra de corriente continua con un valor pico cercano a los 2.000 A (curva de lo color rojo en la Fig. 2), seguido por la contribución del inversor fotovoltaico con aprox. 1.500 A (curva de lo color verde en la Fig. 2), es decir, parte de la energía acumulada en el inversor (DC-Link) es descargada a través del cortocircuito; y finalmente, el generador fotovoltaico aporta unos 500 A aproximadamente (curva de color azul en la Fig. 2).

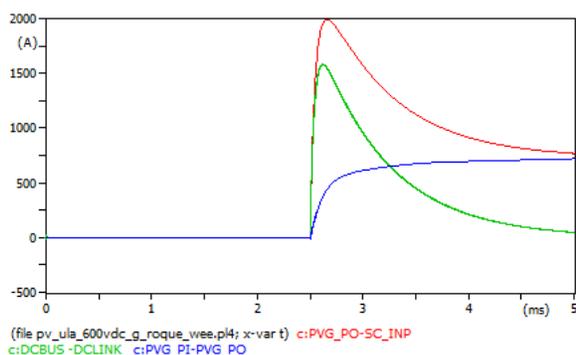


Fig. 5. Simulación: Corriente de cortocircuito en lado de corriente continua del inversor fotovoltaico según la falla presentada en la Fig. 2 en color rojo, contribución del generador fotovoltaico (azul) y contribución al cortocircuito causada por la energía almacenada en el inversor fotovoltaico (verde).

De igual forma se muestra el voltaje de CC en la instalación de la planta fotovoltaica, específicamente en la entrada de la barra de CC del inversor fotovoltaico (Fig. 6). Se puede observar una tensión constante de 600V antes del cortocircuito y posterior a éste, el colapso del voltaje por su efecto. En la figura se puede apreciar la tensión a la entrada al inversor o barra de CC entre el terminal positivo (POS) y negativo (NEG) en color rojo; entre POS y tierra (GND) en color verde y, finalmente, entre negativo (NEG) y tierra (GND) en azul.

Durante el cortocircuito puede apreciarse el efecto en el voltaje con una componente de oscilación limitada por la contribución de los generadores fotovoltaicos, los cuales contribuyen a amortiguar (atenuar) el efecto oscilatorio del sistema.

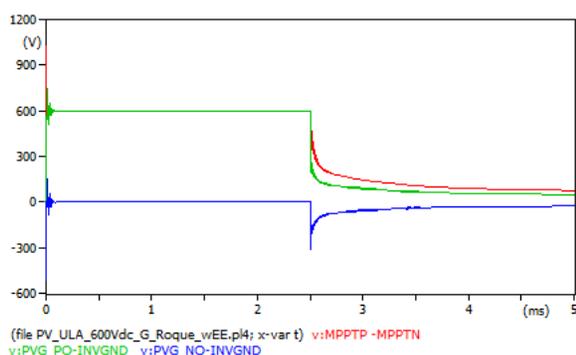


Fig. 6. Voltaje entre terminal positivo y negativo del lado de CC del inversor fotovoltaico según la falla presentada en la Fig. 2 (rojo), voltaje en el terminal positivo con respecto a tierra (verde) y negativo con respecto a tierra (azul).

En la Fig. 7 se observa la contribución en corriente al cortocircuito por parte de las cajas de conexiones (ver topología en la Fig. 2). Como es de esperarse, las cajas de conexión más lejanas (CB1 y CB2) aportan menor corriente durante el cortocircuito, y las más cercanas al cortocircuito (CB7 y CB8) contribuyen en mayor proporción.

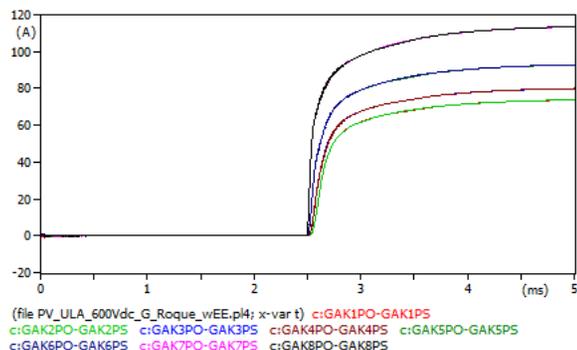


Fig. 7. Simulación: Aporte durante el cortocircuito de las cajas de conexión (CB); las cajas ubicadas cerca del cortocircuito aportan mayor cantidad de corriente.

5 Conclusiones

Experiencias relacionadas con mediciones experimentales y simulaciones en una granja fotovoltaica de gran escala fueron presentadas y discutidas. La respuesta transitoria al cortocircuito, con una corriente pico aproximada de 2000 A fue igualmente abordada.

A mayor cantidad de cajas de conexión conectadas, se amortigua la respuesta transitoria de la corriente, situación que es favorable al momento evaluar los efectos de los voltajes transitorios.

Referencias

- Méndez Y, Ioannidis D, Ferlas G, Giannelaki E, Tsovilis T, Politis Z, Samaras K, 2014, Análisis teórico-experimental de voltajes y corrientes transitorios en granjas fotovoltaicas de gran escala, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela, IIExp.Industrial de EnergíaEólica.
- UL 1449, Standard for Safety – Surge Protective Devices, UL, 2013.
- Kirchhof J, Bendel C, Funtanand P, Klein G, Sicherheitsaspekte bei Einsatz und Prüfung von transformatorlosen Wechselrichtern – Ergebnisse aus dem Projekt SIDENA, 21. Symposium Photovoltaische Solarenergie, Germany, 2006.

Méndez, Yarú: Dr-Ing. MBA, docente en la Universidad Simón Bolívar. Áreas de interés holísticas: energía solar fotovoltaica y eólica.

Acosta, Ismael: TSU Laboratorio de Alta Tension en la Universidad Simon Bolivar. Correo electrónico: iacosta@usb.ve

Bermúdez, Juan: Profesor Titular USB, Ingeniero Electricista (Universidad de Carabobo, 1972), Ph.D (University of Manchester, UK, 1977). Correo electrónico: jbermu-

de@usb.ve

Calzadilla, Andrés: *Profesor USB, Ingeniero Electricista (Universidad Sinón Bolívar). Correo electrónico: acalzadilla@usb.ve*

Martínez, Miguel: *Dr. en Ingeniería Eléctrica. Actualmente, profesor de la Universidad De La Salle Bajío. Áreas de interés: Transitorios Electromagnéticos, Puesta a Tierra y Energías Limpias. Correo electrónico: mmlozanousb@gmail.com*

Ramírez, Jorge: *Profesor Titular USB, Ingeniero Electricista. Correo electrónico: jramirez@usb.ve*

Rodríguez, Juan Carlos: *Profesor Titular USB, Ingeniero Electricista. Correo electrónico: jrodrigue@usb.ve*

Capítulo 120

Sobre la traslación volumétrica de ecuaciones de estado cúbicas

Olivera Fuentes, Claudio

Grupo TADiP, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia,
Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

claudio@usb.ve

Resumen

Se demuestra que una ecuación de estado (EDE) cúbica propuesta recientemente (Wilczek-Vera y Vera, 2015) equivale a una traslación volumétrica de la conocida EDE Redlich-Kwong, por lo cual debe predecir los mismos equilibrios de fases líquido-vapor que este tradicional modelo termodinámico y sus diversas variantes, lo que se verifica efectuando los cálculos correspondientes para 11 mezclas binarias de refrigerantes halocarbonados tomadas de la literatura. La traslación propuesta, sin embargo, afecta las predicciones de los volúmenes molares y densidades de las fases en equilibrio, y en particular arroja un factor de compresibilidad crítica universal $Z_c = 0.290$. Definiendo un parámetro adimensional de traslación λ , se analiza el efecto de imponer sobre la EDE RK traslaciones que van desde $\lambda = 0$ (RK original) hasta $\lambda = 1$ (WVV). Comparando con datos de saturación de 28 refrigerantes tomados del WebBook de NIST (Lemmon y col., 2015), se observa que para cada fluido existe un valor óptimo de la traslación que minimiza el error global de predicción de las densidades de líquido saturado, y que se correlaciona mejor con su factor de compresibilidad crítica experimental que con su factor acéntrico como se afirma tradicionalmente (Schmidt y Wenzel, 1980). Se concluye que la EDE propuesta por Wilczek-Vera y Vera podría ser adecuada solo para fluidos pesados, con valores reales de Z_c posiblemente cercanos a 0.18.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

La ecuación de estado (EDE) cúbica más general posible puede ser escrita de la forma (Vera y col., 1984):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(v-k_3b)}{(v-b)(v^2+k_1bv+k_2b^2)} \tag{1}$$

donde a, b, k_1, k_2, k_3 son parámetros ajustables, todos los cuales pueden ser funciones de la temperatura, pero no de la presión ni del volumen. Pocas EDE cúbicas de esta complejidad han sido propuestas en la literatura. Los modelos más ampliamente adoptados en ingeniería, tales como las EDE de tipo Redlich-Kwong (RK) incluyendo la versión propuesta por Soave (1972), y de tipo Peng-Robinson (PR) incluyendo la versión propuesta por Stryjek y Vera (1986), tienen la forma más simple conocida como "2P1T" (Yu y col., 1986), queriendo decir que contienen solo dos parámetros propios de cada fluido, el "parámetro de atracción" a y el "covolumen" b , de los cuales solo a depende de la temperatura y b es constante:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2+k_1bv+k_2b^2} \tag{2}$$

Los parámetros k_1 y k_2 en la ec. (2) son constantes universales que definen cada "familia" de EDE cúbica. Así, para todas las EDE de tipos RK y PR, respectivamente:

$$k_1=1, k_2=0 \quad \supset \quad P^{(RK)} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \tag{3}$$

$$k_1=2, k_2=-1 \quad \supset \quad P^{(PR)} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2+2bv-b^2} \tag{4}$$

Una versión equivalente de la ec. (2) es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T_r)}{(v+l b)(v+m b)} \tag{5}$$

con $k_1 = \lambda + \mu, k_2 = \lambda\mu$. En la ec. (5), a_c es el valor del parámetro a a la temperatura crítica y $\alpha(T_r)$ es la "función de cohesión", dependiente de la temperatura reducida $T_r = T/T_c$. Las diversas EDE de una misma familia difieren entre sí por la forma matemática adoptada por esta función.

El punto crítico predicho por las EDE 2P1T viene dado por las siguientes relaciones (Abbott 1979, Schmidt y col., 1980; Ford y col., 1988, Olivera 1991):

$$Q = 1 + (l+1)^{1/3} (m+1)^{1/3} \frac{\hat{e}}{\hat{e}} (l+1)^{1/3} + (m+1)^{1/3} \frac{\hat{u}}{\hat{u}} \tag{6}$$

$$W_b = \frac{bP_c}{RT_c} = \frac{1}{3Q + l + m - 1} \tag{7}$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = QW_b \tag{8}$$

$$W_{ac} = \frac{a_c P_c}{(RT_c)^2} = (1 + W_b - Z_c)^3 \tag{9}$$

Es importante enfatizar que estas fórmulas se refieren a las *predicciones* de la EDE, y que los resultados son independientes de la forma específica que tome la función de cohesión, es decir, son los mismos para todas las EDE de una misma familia. Observando estas ecuaciones, se aprecia que la especificación de λ y μ (o k_1 y k_2) genera valores únicos de las constantes críticas Ω_{ac}, Ω_b y Z_c . En la práctica, es habitual hacer T_c y P_c iguales a las propiedades críticas *experimentales* T_c^{exp}, P_c^{exp} para obtener parámetros a_c and b apropiados para un determinado fluido, pero no es posible imponer también el valor de v_c^{exp} , porque v_c queda fijado por los valores resultantes de Θ o Z_c . En consecuencia, las EDE 2P1T predicen valores universales del factor de compresibilidad crítica, p. ej. $Z_c = 1/3$ para la familia RK, y $Z_c = 0,30740\dots$ para la PR. Como estos valores son más altos que Z_c^{exp} para la mayoría de los fluidos reales, estas EDE suelen predecir volúmenes mayores (y densidades menores) que los experimentales, lo que afecta en especial a los cálculos para líquidos, porque el error porcentual es más elevado.

2 La ecuación de estado WVV

Wilczek-Vera y Vera (2015) sugirieron recientemente una nueva familia de EDE 2P1T, denotada aquí "WVV":

$$k_1=4, k_2=3 \quad \supset \quad P^{(WVV)} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2+4bv+3b^2} \tag{10a}$$

que puede ser escrita también como:

$$l=1, m=3 \quad \supset \quad P^{(WVV)} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T_r)}{(v+b)(v+3b)} \tag{10b}$$

Sus constantes críticas se obtienen de las ecs. (6) a (9):

$$Q = 1 + 2\sqrt[3]{2} + 2\sqrt[3]{4} = \frac{3 - \sqrt[3]{2}}{\sqrt[3]{2} - 1} = 6.6946\dots \tag{11}$$

$$W_b = \frac{1}{6(1 + \sqrt[3]{2} + \sqrt[3]{4})} = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{6} = 0.043320\dots \tag{12}$$

$$Z_c = \frac{3 - \sqrt[3]{2}}{6} = 0.29001... \quad (13)$$

$$W_{ac} = \left(\frac{1 + \sqrt[3]{2}}{3} \right)^3 = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} = 0.42748... \quad (14)$$

Dado que este valor de Z_c es más similar a los valores experimentales, los autores citados conjeturaron que su EDE debería dar mejores predicciones volumétricas que las tradicionales. Se debe notar sin embargo que para la EDE WVV Ω_{ac} es de hecho *idéntico* al de RK, y Ω_b es la mitad del de RK:

$$W_{ac}^{(RK)} = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)}, \quad W_b^{(RK)} = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3}$$

Esto demuestra inmediatamente que la EDE WVV es una traslación volumétrica de la RK, y pertenece por lo tanto a la familia "TSRK" estudiada por Yu y col. (1986), quienes dieron la prescripción:

$$k_2 = \frac{2k_1^2 - k_1 - 1}{9} \quad (15)$$

Esta es equivalente a la traslación propuesta por Pénélox y col. (1982), quienes escribieron la EDE RK trasladada como:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + b + 2c)} \quad (16)$$

y obtuvieron valores del parámetro c que permitían reproducir las densidades experimentales de líquido saturado para los n-alcenos de C1 a C10 a la temperatura reducida $T_r = 0.7$. Dichos autores encontraron que la mejor correlación para c era en términos del factor de compresibilidad empírico definido por Rackett (1970), pero propusieron también dos correlaciones alternativas, "RSKc2" en función de Z_c^{exp} :

$$\Omega_c = \frac{cP_c}{RT_c} = 0.40768(0.29441 - Z_c^{exp}) \quad (17)$$

y "RSKc3" obtenida combinando la anterior con la relación empírica entre Z_c^{exp} y el factor acéntrico ω^{exp} reportada por Yamada and Gunn (1973):

$$Z_c^{exp} \gg 0.29056 - 0.08775\omega^{exp} \quad (18)$$

con lo cual:

$$W_c = 0.40768(0.00385 + 0.08775\omega^{exp}) \quad (19)$$

Analizando las ecs. (3) y (16), se ve que si la EDE RK original se traslada en volumen de la forma:

$$c = b = \frac{b^{(RK)}}{2} \Rightarrow W_c = W_b = \frac{W_b^{(RK)}}{2} \quad (20)$$

se convierte en la ec. (10b), equivalente a la ec. (10a) y consistente con la ec. (15). Esta es una traslación de gran magnitud, y cabe esperar que sea apropiada solo para fluidos relativamente pesados. En efecto, se puede estimar mediante la ec. (17) que el valor de $\Omega_c = 0.043320...$ sería adecuado para un fluido con $Z_c^{exp} = 0.1881$, corroborando el criterio general (Martin, 1979) de que una EDE cúbica exitosa debe predecir un factor Z_c sustancialmente en exceso de Z_c^{exp} (0,2900 contra 0.1881 en este caso). De la ec. (19) se puede también inferir que el factor acéntrico del fluido apropiado según "RSKc3" sería $\omega^{exp} = 1.167$, aunque este estimado es más dudoso, ya que proviene de la relación lineal entre Z_c^{exp} y ω^{exp} dada por la ec. (18), que se basa solo en datos del grupo especial de fluidos llamados "normales" (típicamente gases livianos no polares), y que aunque a menudo es tenida por cierta en la literatura, no es válida para la generalidad de los fluidos, como han demostrado concluyentemente Valdeerrama y Cisternas (1987).

Para fines del resto de este trabajo, se escribirá la EDE RK trasladada (RK-t) en la forma general

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \lambda b)[v + (1 + 2\lambda)b]} \quad (21)$$

donde $\lambda = c/b$ es un parámetro adimensional de traslación. La ec. (21) es equivalente a la ec. (16), e incluye como casos especiales a la EDE RK original si $\lambda = 0$, y a la EDE WVV si $\lambda = 1$. A la ec. (21) corresponde el polinomio cúbico en el factor de compresibilidad:

$$Z^3 - d_2 Z^2 + d_1 Z - d_0 = 0 \quad (22)$$

con coeficientes:

$$d_0 = B \left\{ \frac{A}{v} + \frac{1}{B(1 + 2\lambda)} \right\} \quad (23a)$$

$$d_1 = A - (1 + 3\lambda)B + (2/\lambda^2 - 2/\lambda - 1)B^2 \quad (23b)$$

$$d_2 = 1 - 3/B \quad (23c)$$

y las definiciones habituales:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (24)$$

Para fluidos puros, el coeficiente de fugacidad queda expresado como:

$$\ln \tilde{f} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{(1 + \lambda)B} \ln \frac{Z + (1 + 2\lambda)B}{Z + \lambda B} \quad (25)$$

Para sistemas multicomponentes, las ecs. (22) a (24) siguen siendo válidas, pero con parámetros definidos por reglas de mezclado, p. ej. las de van der Waals modificadas:

$$a_m = \mathring{a} \mathring{a} x_i x_k a_{ik}, \quad a_{ik} = (1 - k_{ik})(a_i a_k)^{1/2} \quad (26a)$$

$$b_m = \mathring{a} x_i b_i \quad (26b)$$

donde k_{ij} son los "parámetros de interacción binaria" (PIB), que cuantifican las diferencias moleculares entre los distintos componentes y se obtienen normalmente por ajuste a datos experimentales de equilibrio líquido-vapor del sistema de interés. El coeficiente de fugacidad de cada componente se expresa entonces como:

$$\ln \tilde{\phi}_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{(1 + \lambda)B} \left(\frac{2 \sum_k x_k a_{ik}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \frac{Z + (1 + 2\lambda)B}{Z + \lambda B} \quad (27)$$

La ec. (27) se reduce correctamente a la ec. (25) en el caso de un solo componente.

3 Equilibrio líquido-vapor con la EDE WVV

La traslación volumétrica no cambia la elevación (posición vertical) de las isothermas en el diagrama presión-volumen, sino solo las desplaza lateralmente (posición horizontal). Entonces, con una función de cohesión $\alpha(T_r)$ dada, todas las traslaciones de una misma EDE predicen *exactamente* las mismas presiones de saturación, pero diferentes volúmenes de las fases saturadas, desplazados en la medida de cada traslación. Más aun, Péloux y col. (1982) demostraron analíticamente que también las predicciones de equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponentes son independientes de la traslación volumétrica, siempre que el parámetro c de la mezcla sea una función lineal de las fracciones molares, incluso si los valores individuales de c son distintos para cada componente (y con mayor razón si son iguales para todos ellos).

En función de lo anterior, se procedió en este trabajo a aplicar la EDE WVV al cálculo de equilibrios líquido-vapor de algunas mezclas binarias de refrigerantes halocarbonados. La selección de estos fluidos se basó en la disponibilidad de datos experimentales isotérmicos, su uso en estudios previos, y su estructura molecular con sustituyentes halógenos que confieren diversos grados de polaridad, con desviaciones de la idealidad que en algunos casos ocasionan la formación de azeótropos. Los sistemas considerados fueron los mismos estudiados por Lee y Sun (1992), quienes tomaron datos de la literatura y los modelaron empleando (entre otras) la EDE SRK, es decir RK sin traslación y con la función de cohesión desarrollada por Soave (1972):

$$a(T_r) = \frac{\mathring{a}}{\mathring{a}} 1 + (0.480 + 1.574W - 0.176W^2)(1 - T_r^{1/2}) \frac{\mathring{a}}{\mathring{a}} \quad (28)$$

y presentaron los valores óptimos del PIB para cada uno de los sistemas investigados. Como ya se dijo, con estos mismos valores de α y k_{12} y cualquier valor de λ (incluyendo WVV), la ec. (21) debe dar exactamente los mismos resultados que la SRK, lo cual, pese a no requerir comprobación, fue verificado haciendo los cálculos para todas las mezclas con ambas EDE (SRK y Soave-WVW). Los sistemas binarios y sus fuentes de referencia se resumen en la Tabla 1.

Para comparar, se calcularon también los equilibrios de fases de los mismos sistemas empleando la EDE WVW con la función de cohesión SOF (Figueira y col., 2006):

$$a(T_r) = T_r \frac{\mathring{a}}{\mathring{a}} 1 + \frac{m}{n-1} (1 - T_r^{1-n}) \frac{\mathring{a}}{\mathring{a}} \quad (29)$$

donde m y n son constantes específicas de cada fluido, obtenidas por ajuste óptimo de las presiones de saturación en todo el rango de coexistencia, del punto triple al punto crítico (Figueira, 2005). Sus valores se listan en la Tabla 2. Los PIB para cada sistema se determinaron minimizando la desviación absoluta porcentual promedio (DAPP) en las presiones de burbuja. A diferencia del trabajo citado de Lee y Sun (1992), se supuso por defecto que el PIB es una función de la temperatura, y se obtuvo un valor óptimo para cada isoterma de N puntos experimentales:

$$DAPP = \frac{100}{N} \mathring{a} \left| \frac{P_n^{EDE} - P_n^{\text{exp}}}{P_n^{\text{exp}}} \right| \quad (30)$$

La Tabla 3 contiene un resumen de los resultados obtenidos. Dado que no todas las referencias reportan las composiciones experimentales de la fase vapor, mostrando en cambio valores estimados con alguna ecuación de estado (típicamente PR), no se consideró procedente evaluar promedios de desviación para dichas composiciones. Ejemplos

Tabla 1. Mezclas binarias de refrigerantes

No.	Sistema	Referencia
1	R11 + R22	Meskel-Lesavre y col. (1982a)
2	R23 + R11	Chareton y col. (1990)
3	R12 + R13	Mollerup y Fredenslund (1976)
4	R12 + R13B1	Kubota y col. (1990)
5	R12 + R114	Kubota y col. (1990)
6	R13 + R14	Proust y Stein (1979)
7	R13 + R23	Stein y Proust (1971)
8	R13 + R113	Meskel-Lesavre y col. (1982b)
9	R13B1 + R152a	Connon y Drew (1983)
10	R23 + R113	Valtz y col. (1987)
11	R113 + R152a	Valtz y col. (1987)

323	"	2,68	0,08192	2,53
348	"	1,03	0,07996	0,98
373	"	0,75	0,08225	0,74

(*) Fuente: Lee & Sun (1992)

Tabla 2. Parámetros para la función de cohesión SOF, ec. (29)

Fluido	<i>m</i>	<i>n</i>
R11	-1,799032387	2,270531867
R12	-1,773387271	2,280821923
R13	-1,818647764	2,186808799
R13B1	-1,780924777	2,247709471
R14	-1,806282969	2,224103883
R22	-1,818410511	2,352952847
R23	-1,921454867	2,294079684
R113	-1,905786276	2,325443024
R114	-1,868329731	2,369680722
R152a	-1,943593513	2,240983635

Tabla 3. Resultados para las mezclas de la Tabla 1

No.	<i>T</i> / K	Soave-WVV		SOF-WVV		
		<i>k</i> ₁₂ (*)	<i>DAPP</i>	<i>k</i> ₁₂	<i>DAPP</i>	
1	298,15	0,0455	2,35	0,03626	2,74	
	323,15	"	1,73	0,04038	1,84	
	348,15	"	1,80	0,04048	1,40	
	373,15	"	1,18	0,04013	1,07	
2	298	0,1351	2,98	0,1344	3,00	
	323	"	2,46	0,1308	1,82	
	348	"	1,53	0,1194	1,42	
	373	"	1,18	0,1180	1,30	
3	255	0,0266	1,25	0,03369	0,81	
	290	"	1,49	0,04031	0,78	
4	253,15	-0,0023	2,54	-0,008835	0,73	
	283,15	"	0,56	0,004242	0,35	
	313,15	"	0,40	0,002189	0,27	
5	253,15	0,0168	2,21	0,02029	1,67	
	283,15	"	2,17	0,00506	1,10	
	313,15	"	1,24	0,01220	0,74	
6	199,8	0,0273	1,24	0,03405	1,19	
	7	273,09	0,106	1,23	0,1056	1,00
		255,32	"	1,25	0,1084	1,33
		224,76	"	1,34	0,1071	1,60
		199,79	"	1,50	0,1032	1,58
8	298,15	0,019	1,67	0,02425	1,60	
	303,15	"	1,92	0,01805	1,93	
	323,15	"	1,41	0,00932	1,77	
	348,15	"	0,91	0,001611	1,68	
	373,15	"	0,44	-0,002446	0,99	
9	255,35	0,0843	1,31	0,08064	1,40	
	298,15	"	1,38	0,08388	0,81	
	327,55	"	1,08	0,08518	0,54	
10	298	0,1196	3,08	0,1045	1,70	
	323	"	2,92	0,1007	1,95	
	348	"	1,90	0,1027	1,51	
	373	"	0,78	0,1009	1,08	
11	298	0,083	2,65	0,08392	2,61	

de los ajustes generados con las dos funciones de cohesión se muestran en las Figuras 1 y 2. En general, las predicciones son muy similares y ninguna de ambas funciones exhibe una superioridad neta, ya que cualquier deficiencia en los valores de α es compensada mediante el ajuste del PIB. Se observaron por ejemplo discrepancias entre la presión de saturación experimental de los compuestos puros reportada por algunos autores y la predicha por la EDE. En el caso de la función de cohesión de Soave, ec. (28), ello puede deberse a limitaciones en la aplicabilidad de esa correlación generalizada a los fluidos en cuestión. En el caso de la función SOF, ec. (29), basada en presiones de saturación de referencia tomadas de la base de datos DIPPR, no es posible discriminar si la divergencia se debe a dicha fuente de datos o a las mediciones experimentales de los autores. En todo caso, los resultados de la Tabla 3 y las Figuras 1 y 2 son altamente satisfactorios tratándose de fluidos de moléculas no esféricas y moderadamente polares. Vale la pena señalar que las predicciones podrían ser mejoradas utilizando reglas

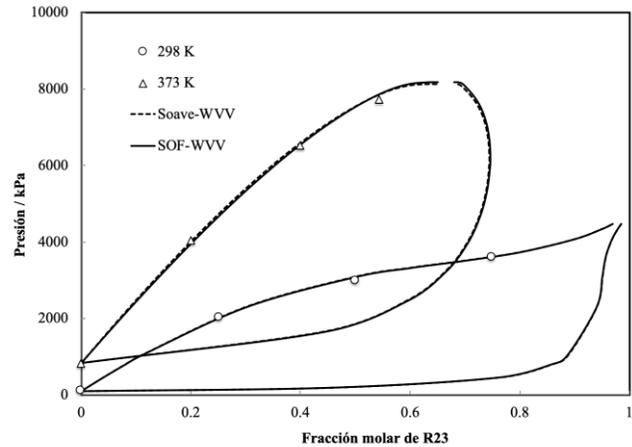


Fig. 1. Equilibrio de fases del sistema R23 + R11 a 298 K y 373 K.

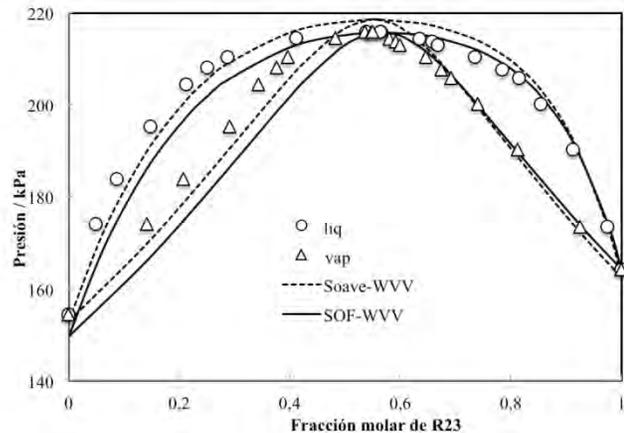


Fig. 2. Equilibrio de fases del sistema R13 + R23 a 199,79 K.

de mezclado más complejas que las de la ec. (26), como las reglas asimétricas con dos PIB empleadas por Figueira y col. (2011) en el modelaje del sistema amoniaco + agua.

4 Traslación óptima para fluidos refrigerantes

Como indican las ecs. (17) y (19), la traslación óptima, que minimiza la desviación en las predicciones volumétricas, debe ser diferente para cada fluido. Cabe esperar, sin embargo, que tales correlaciones basadas en datos de alcanos lineales, en especial la ec. (19), no sean aplicables a otras clases de fluidos. En consecuencia, se procedió a explorar la capacidad de la EDE t-RK, ec. (21), para predecir volúmenes de las fases saturadas de refrigerantes, variando el parámetro de traslación desde $\lambda = 0$ (RK original) hasta $\lambda = 1$ (WVV). La Tabla 4 muestra los parámetros críticos calculados con las ecs. (6) a (9) para diversos valores de λ y con $\mu = 1 + 2\lambda$. Puede notarse que Ω_b y Z_c cambian en montos idénticos, y de acuerdo con la ec. (9) el valor de Ω_{ac} es por ende el mismo para todas las traslaciones, preservando la elevación de las isoterms y la predicción de las presiones de saturación.

Tabla 4. Parámetros críticos de la EDE t-RK

λ	Θ	Ω_{ac}	Ω_b	Z_c
0.0 (RK)	3.84732	0.42748	0.08664	0.33333
0.1	4.13205	0.42748	0.07876	0.32546
0.2	4.41679	0.42748	0.07220	0.31889
0.3	4.70512	0.42748	0.06665	0.31334
0.4	4.98625	0.42748	0.06189	0.30858
0.5	5.27098	0.42748	0.05776	0.30445
0.6	5.55572	0.42748	0.05415	0.30084
0.7	5.84045	0.42748	0.05096	0.29766
0.8	6.12518	0.42748	0.04813	0.29483
0.9	6.40991	0.42748	0.04560	0.29229
1.0 (WVV)	6.69464	0.42748	0.04332	0.29001

Las presiones y los volúmenes en saturación se tomaron del Chemistry WebBook (Lemmon y col., 2015), lo que permitió ampliar la muestra a 28 fluidos refrigerantes (aunque omitiendo R13B1, no incluido en esta fuente). Estos datos no son rigurosamente experimentales, sino generados con las ecuaciones de estado de referencia de NIST para cada fluido, y pueden considerarse como altamente confiables. A fines de evitar cualquier posible desajuste entre las presiones de saturación de referencia y las predichas por la EDE, no se utilizó una función empírica de cohesión, tal como las ecs. (17) o (19), sino se generaron los valores de α con el método directo desarrollado por Soave (1986):

$$\frac{a}{T_r} = 1 + \sum_{n=1}^2 \ddot{a}_n X^n + \sum_{n=3}^{10} \ddot{a}_n X^{n-1}, X = \frac{\ln(P_r^{sat}/T_r)}{10} \quad (31)$$

con constantes D_k dadas en la referencia original para tres EDE incluyendo la RK. La ec. (31) es válida para $1 \leq \alpha \leq 6$, rango que cubre presiones reducidas de saturación desde 1 (punto crítico) hasta cerca de 10^{-7} , con errores menores que

10^{-6} . Este ajuste prácticamente exacto hace innecesario resolver el criterio de isofugacidad para el equilibrio líquido-vapor; con la presión de saturación de referencia a cada temperatura, se calcula α de la ec. (31) y los parámetros auxiliares A y B de la ec. (24), y se resuelve la ec. (22) para hallar los factores de compresibilidad predichos para líquido (Z_f) y vapor (Z_g) saturados. Como los errores relativos en Z y en v son idénticos, el ajuste global para cada compuesto se puede evaluar a través de la desviación raíz-cuadrática media (RMS, por sus siglas del inglés "root-mean square"):

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(Z_i^{EDE} - Z_i^{exp})^2}{Z_i^{exp}}} \quad (32)$$

siendo N el número de puntos, que para todos los fluidos se fijó en 21 temperaturas equiespaciadas desde el punto triple hasta el punto crítico. La lista de los 28 compuestos se presenta en la Tabla 5, donde se anticipan también algunos resultados finales a ser discutidos más adelante.

Tabla 5. Traslación óptima y RMS para refrigerantes

Código	$\alpha^{exp} (*)$	$Z_c^{exp} (*)$	λ	RMS en Z_f
R11	0.18875	0.27901	0.1145	6.11E-02
R12	0.17948	0.27643	0.1119	6.17E-02
R13	0.1723	0.27685	0.1016	6.19E-02
R14	0.1785	0.28077	0.0640	6.33E-02
R21	0.2061	0.27022	0.1653	7.36E-02
R22	0.22082	0.26826	0.1776	6.93E-02
R23	0.263	0.25820	0.2842	8.11E-02
R32	0.2769	0.24294	0.4648	9.78E-02
R41	0.2012	0.24037	0.5075	1.06E-01
R113	0.25253	0.28020	0.1546	6.88E-02
R114	0.2523	0.27518	0.1940	7.86E-02
R115	0.252	0.27105	0.1171	6.52E-02
R116	0.257	0.28148	0.1291	7.01E-02
R123	0.28192	0.26807	0.1781	7.15E-02
R124	0.2881	0.26865	0.1621	6.77E-02
R125	0.3052	0.26845	0.1887	7.72E-02
R134a	0.32684	0.26004	0.2553	8.15E-02
R141b	0.22	0.27055	0.1629	7.08E-02
R142b	0.232	0.26785	0.1896	7.26E-02
R143a	0.2615	0.25508	0.3188	8.88E-02
R152a	0.27521	0.25233	0.3352	8.83E-02
R218	0.317	0.27556	0.1123	6.24E-02
R227ea	0.354	0.28137	0.1216	5.93E-02
R236ea	0.3794	0.26431	0.2502	9.67E-02
R236fa	0.37721	0.26664	0.1859	7.11E-02
R245ca	0.3536	0.27021	0.1555	6.39E-02
R245fa	0.3724	0.26546	0.1980	7.88E-02
RC318	0.3553	0.27757	0.1490	7.23E-02

(*) Fuente: Chemistry WebBook de NIST (Lemmon y col., 2015)

La Figura 3 es una gráfica de la desviación relativa en Z_g para R11 predicho por la EDE t-RK con cinco valores de λ equiespaciados entre 0 y 1. Estas desviaciones son relativamente pequeñas, y se hacen virtualmente independientes de la traslación a temperaturas menores, donde las presiones de saturación son muy bajas y los vapores (y la EDE) tienden a la conducta de gas ideal. Por ello, la Figura 3 abarca solo el rango $T_r > 0.7$. Para este fluido ($Z_c = 0.279$), las des-

viaciones en Z_g crecen fuertemente hacia la temperatura crítica, demostrando la incapacidad de la EDE (común a todos los modelos cúbicos) de reproducir la forma achatada de la envolvente de fases en la región crítica. La EDE WVV da los mejores resultados en esta zona, porque su Z_c predicha es la más cercana, pero a cambio de ello muestra las mayores desviaciones a las temperaturas inferiores. Dejando de lado la región cuasi-crítica, un valor de λ intermedio entre 0.25 y 0.50 parecería ser el más adecuado, pero en cualquier caso los errores no exceden de 5%. Esta conducta se repite en general para todos los fluidos, y es la razón por la cual se prefiere siempre ajustar la traslación volumétrica a los datos de fase líquida, mucho más sensibles al desplazamiento.

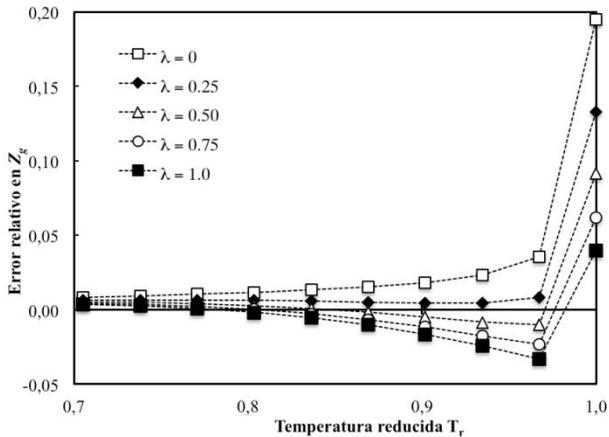


Fig. 3. Predicción de volumen de R11 vapor saturado usando t-RK. Las líneas punteadas se incluyen solo para facilitar la visualización.

La situación es notablemente diferente para Z_f , como se ilustra también para R11 en la Figura 4. Aunque nuevamente WVV es la mejor a la temperatura crítica, su comportamiento es muy pobre a temperaturas bajas, con errores que exceden de 40%. Si bien ninguna traslación es consistentemente superior en todo el rango de coexistencia, un valor de λ entre 0 y 0.25 podría ofrecer un compromiso razonable entre errores positivos y negativos. Por ejemplo, según la ec. (17), para reproducir la densidad experimental de líquido saturado a $T_r = 0.7$ se requeriría $\Omega_c = 0.00628$, con lo cual $\lambda = 0.0781$. Esto da para R11 una $RMS = 6.6\%$. Alternativamente, minimizando la desviación global en todo el rango de temperaturas se obtiene como traslación óptima el valor $\lambda = 0.1145$, que da $RMS = 6.1\%$. La diferencia entre ambos resultados es otra prueba de que correlaciones del tipo de la ec. (17) no son necesariamente aplicables a toda clase de fluidos.

Las desviaciones globales RMS en Z_f para los 28 fluidos de la Tabla 5 y los mismos cinco niveles anteriores de λ se grafican en la Figura 5. Hay un cierto grado de dispersión, reflejo de que estos compuestos no pueden asimilarse a una única serie homóloga, dados los distintos tipos y números de sustituyentes halógenos (Cl y F) en la cadena de carbonos. Para ayudar a la visualización, se han trazado en la Figura 5 las líneas de tendencia correspondientes a cada

valor de λ , y de estas se puede inferir que cada traslación da un resultado óptimo (mínima RMS) para un valor determinado de Z_c^{exp} .

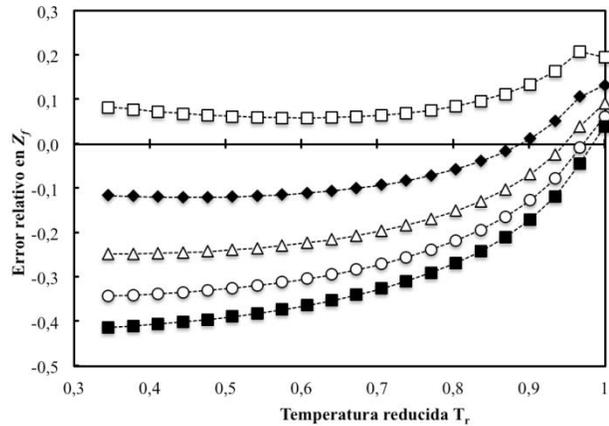


Fig. 4. Predicción de volumen de R11 líquido saturado usando t-RK. Las líneas punteadas se incluyen solo para facilitar la visualización. Símbolos al igual que en la Figura 3.

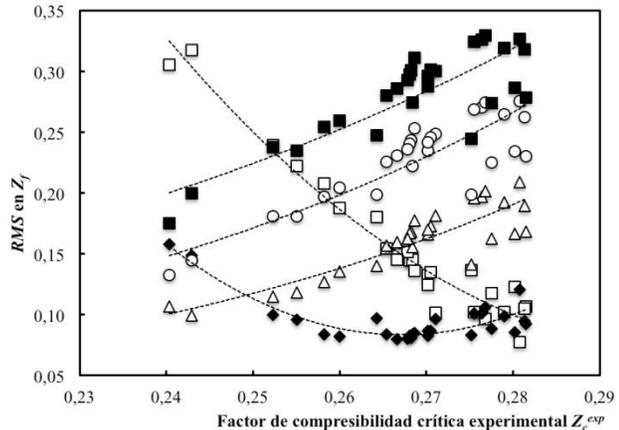


Fig. 5. Desviación relativa global de volúmenes de líquido saturado. Las líneas punteadas se incluyen solo para facilitar la visualización. Símbolos al igual que en la Figura 3.

El caso más claro corresponde a $\lambda = 0.25$ (rombos oscuros), que da las menores desviaciones en el rango aproximado $0.26 < Z_c^{exp} < 0.27$. Aunque las otras curvas tengan sus mínimos fuera del intervalo de Z_c^{exp} abarcado por los fluidos de la Tabla 5, es evidente que dichos mínimos cambian sistemáticamente con el valor de la traslación. Así, $\lambda = 0$ (RK original, cuadrados claros) debe ser más idónea para fluidos con $Z_c^{exp} \approx 0.29$ (posición aproximada del mínimo hacia la derecha del diagrama), en tanto que valores cada vez más altos de λ dan mínimos progresivamente a la izquierda y fuera del diagrama, es decir serían apropiados para Z_c^{exp} bastante menor que 0.24. Estas son por supuesto conclusiones muy cualitativas, restringidas por los datos experimentales y niveles de traslación empleados, pero son suficientes para corroborar que, para lograr las mejores predicciones volumétricas, Z_c^{EDE} debe exceder a Z_c^{exp} por un margen apreciable, p. ej. $Z_c^{EDE} = 1/3$ frente a $Z_c^{exp} \approx 0.29$

como se ha dicho arriba. Es preciso hacer notar, sin embargo, que una traslación puede ser "óptima" solo en un sentido promedio, ya que ningún valor constante de λ puede hacer que los volúmenes predichos coincidan con los experimentales en todo el rango de coexistencia, como se aprecia en las Figuras 3 y 4.

Para obtener conclusiones más definidas, se determinaron los valores óptimos de λ que minimizan la RMS en Z_f para cada uno de los fluidos de la Tabla 5. Los parámetros calculados y las respectivas RMS mínimas se muestran en las dos últimas columnas de dicha tabla, y se grafican contra Z_c^{exp} en la Figura 6. Nuevamente se puede observar cierto grado de dispersión, indicativo de las diferencias moleculares entre los compuestos estudiados (pese a ser todos "refrigerantes" en el habla industrial). Los valores hallados admiten la correlación lineal:

$$\lambda = 2.6498 - 9.1368Z_c^{exp} \quad (33)$$

con coeficiente de regresión $R^2 = 0.905$. Extrapolando esta ecuación fuera de los márgenes de la Figura 6, se concluye que la EDE WVV ($\lambda = 1$) sería apropiada para fluidos con $Z_c^{exp} \approx 0.18$.

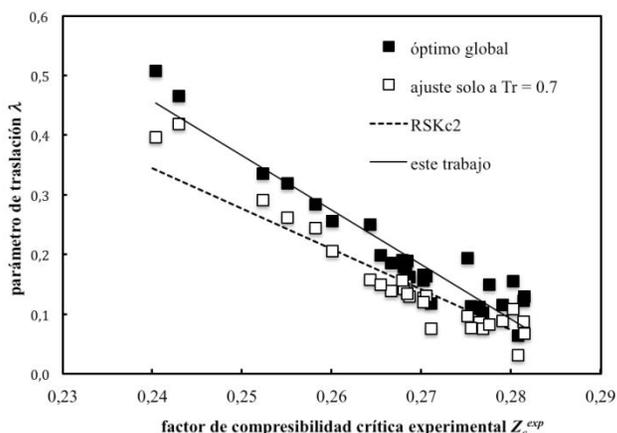


Fig. 6. Relación entre parámetro de traslación y factor de compresibilidad.

Se presentan también en la Figura 6 los valores puntuales de λ calculados para ajustar en forma exacta solo el valor de Z_f a la temperatura $T_r = 0.70$. Como comparación se incluye también la línea correspondiente a la correlación "RSKc2" de Péneloux y col. (1982), ec. (17). De esta comparación se concluye que dicha correlación no es del todo satisfactoria para los fluidos estudiados en este trabajo, en especial a valores bajos de Z_c^{exp} . Posiblemente más importante es la diferencia observada entre los valores de λ óptimos (cuadrados oscuros) y aquellos basados solo en $T_r = 0.7$ (cuadrados claros), porque indica que estos últimos valores, reportados por algunos autores en la literatura, no son los mejores para representar los volúmenes de líquido saturado en todo el rango de temperaturas.

Finalmente, se grafican en la Figura 7 los mismos

parámetros de traslación anteriores, pero esta vez contra los valores experimentales del factor acéntrico. Comparando las Figuras 6 y 7, es evidente que λ correlaciona mucho mejor con Z_c^{exp} que con ω^{exp} , conclusión que discrepa del uso de este último parámetro por consideraciones volumétricas en algunas EDE cúbicas, p. ej. por Schmidt y Wenzel (1980).

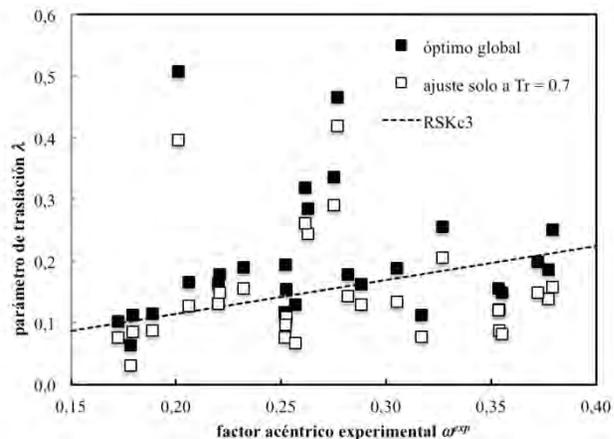


Fig. 7. Relación entre parámetro de traslación y factor acéntrico

5 Conclusiones

Una EDE cúbica recientemente propuesta en la literatura (WVV) ha sido identificada como traslación volumétrica de la clásica EDE RK. Como tal, sus predicciones de presión de saturación de fluidos puros y de equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes deben ser idénticas a las obtenidas con la EDE RK y cualquier otra traslación de la misma, en tanto se use la misma función de cohesión (y las mismas reglas de mezclado en el caso multicomponente). Esta característica teórica de la traslación volumétrica ha sido corroborada calculando equilibrios isotérmicos de 11 mezclas binarias de fluidos halocarbonados, para las cuales se han determinado los PIB que ajustan las presiones de burbuja experimentales empleando la función de cohesión SOF. La comparación entre los equilibrios predichos con las versiones Soave-WVV y SOF-WVV no ha mostrado una superioridad categórica de una función de cohesión sobre la otra.

Empleando datos de saturación de 28 fluidos halocarbonados, se ha demostrado que la traslación volumétrica que minimiza las desviaciones en los volúmenes de líquido saturado debe generar un valor de Z_c^{EDE} sustancialmente mayor que Z_c^{exp} . Correlacionando las traslaciones óptimas obtenidas, se estima por extrapolación que la EDE WVV sería apropiada para sustancias pesadas, con $Z_c^{exp} \approx 0.18$.

Los resultados obtenidos permiten cuestionar dos suposiciones halladas en la literatura: primero, que la magnitud de la traslación puede fijarse a partir del volumen de líquido saturado solamente a $T_r = 0.7$; y segundo, que dicha traslación está vinculada funcionalmente al factor acéntrico. Sin pretender discutir los méritos relativos de ω y Z_c como parámetros de estados correspondientes, resulta

lógico suponer en el presente caso que la conducta volumétrica de la EDE tenga una mejor base de correlación en un parámetro asociado al volumen (Z_c) que en uno asociado a la volatilidad (ω). Recordando que las presiones de saturación, y por lo tanto ω , pueden ser ajustadas manipulando la función de cohesión, se podría decir informalmente que el desplazamiento vertical de las isotermas en el diagrama P - v depende de los numeradores de la ec. (2), en tanto que su desplazamiento lateral depende de los denominadores.

Referencias

Abbott MM, 1979, Cubic equations of state: An interpretive review, *Adv. Chem. Series*, Vol. 182, pp. 48-70.

Chareton A, Valtz A, Laugier S, Richon D, Renon H, 1990, Bubble pressures and saturated liquid molar volumes of binary and ternary refrigerant mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 35 No. 2, pp. 162-165.

Connon AH, Drew D W, 1983, Estimation and application of thermodynamic properties for a non-azeotropic refrigerant mixture, *Int. J. Refrig.*, Vol. 6 No. 4, pp. 203-208.

Figueira FL, 2005, Desarrollo de ecuaciones de estado del tipo van der Waals para fluidos puros polares y no polares, Trabajo de grado de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Figueira F, Rodríguez A, Stamateris C, Olivera-Fuentes C G, 2006, An energy-based cohesion function for cubic equations of state, *Polish J. Chem.*, Vol. 80, pp. 81-97.

Figueira FL, Derjani-Bayeh S, Olivera-Fuentes C, 2011, Prediction of the thermodynamic properties of {ammonia + water} using cubic equations of state with the SOF cohesion function, *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 303, pp. 96-102.

Ford WT, Heichelheim HR, Sieck CK, Chitturi PR, 1988, A cubic equation of state with excluded volume, b , as the reducing parameter, *AIChE Spring Meeting*, New Orleans, USA, Paper 32f.

Kubota H, Ikawa T, Tanaka Y, Makita T, Miyoshi K, 1990, Vapor-liquid equilibria of non-azeotropic halogenated hydrocarbon mixtures under high pressure, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 23 No. 2, pp. 155-159.

Lee M-J, Sun H-C, 1992, Thermodynamic property predictions for refrigerant mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 31 No. 4, pp. 1212-1216.

Lemmon EW, McLinden MO, Friend DG, Thermo-physical properties of fluid systems, en Linstrom P J, Mallard W G (Eds.), *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database No. 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>. Fecha de consulta: 11 Noviembre 2015.

Martin JJ, 1979, Cubic equations of state - Which?, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 18 No. 2, pp. 81-97

Meskel-Lesavre M, Richon D, Renon H, 1982a, Bubble pressures and saturated liquid molar volumes of trichlorofluoromethane-dichlorofluoromethane mixtures. Representa-

tion of refrigerant-mixtures vapor-liquid equilibrium data by a modified form of the Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 8, pp. 37-53.

Meskel-Lesavre M, Richon D, Renon H, 1982b, Bubble pressures and liquid molar volumes of the system chlorotrifluoromethane - 1,1,2-trichlorotrifluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 27 No. 2, pp. 160-165.

Mollerup J, Fredenslund AA, 1976, Vapor-liquid equilibria in the Freon 12 - Freon 13 system, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 21 No. 3, pp. 299-301.

Olivera Fuentes C, 1991, Equilibrio y estabilidad de fluidos puros mediante ecuaciones de estado cúbicas, Trabajo de ascenso a la categoría de Profesor Asociado, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Péneloux A, Rauzy E, Frèze R, 1982, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 8, pp. 7-23.

Proust PC, Stein FP, 1979, Vapor-liquid equilibria of the carbon tetrafluoride-chlorotrifluoromethane system at 199.80 K, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 24 No. 4, pp. 341-343.

Rackett H G, 1970, Equation of state for saturated liquids, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 15 No. 4, pp. 514-517.

Schmidt G, Wenzel H, 1980, A modified van der Waals type equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 35, pp. 1503-1512.

Soave G, 1972, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 27, pp. 1197-1203.

Soave G, 1986, Direct calculation of pure-compound vapour pressures through cubic equations of state, *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 31, pp. 203-207.

Stein FP, Proust PC, 1971, Vapor-liquid equilibria of the trifluoromethane-trifluorochloromethane system, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 16 No. 4, pp. 389-393.

Stryjek R, Vera JH, 1986, An improved equation of state, *ACS Symposium Series*, Vol. 300, pp. 560-570.

Valderrama JO, Cisternas LA, 1987, On the choice of a third (and fourth) generalizing parameter for equations of state, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 42 No. 12, pp. 2957-2961.

Valtz A, Laugier S, Richon D, 1987, Bubble pressures and saturated liquid molar volumes of trifluorotrifluoroethane-fluorochlorohydrocarbon mixtures. Experimental data and modelization, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 32 No. 4, pp. 397-400.

Vera JH, Huron M, Vidal J, 1984, On the flexibility and limitations of cubic equations of state, *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 26, pp. 311-318.

Wilczek-Vera G, Vera J H, 2015, Understanding cubic equations of state: A search for the hidden clues of their success, *AIChE J.*, Vol. 61 No. 9, pp. 2824-2831.

Yamada T, Gunn R D, 1973, Saturated liquid molar volumes. The Rackett equation, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 18 No. 2, pp. 234-236.

Yu JM, Adachi Y, Lu BCY, 1986, Selection and design of cubic equations of state, *ACS Symposium Series*, Vol. 300, pp. 537-559.

Olivera Fuentes, Claudio: *Ingeniero Civil Químico UTFSM, Chile, 1974), MSc Chemical Engineering (UMIST, Inglaterra, 1976). Profesor Emérito de la Universidad Simón Bolívar.*

Capítulo 121

Preparación y caracterización de zeolita X modificada para la captura de dióxido de carbono, CO₂

Goffin, Sharol^{1*}; Lugo, Claudio¹; Rodriguez, Pedro¹; Villarroel, Marlín¹; Imbert, Fredy¹; Del Castillo, Héctor¹

¹Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

*sharolgoffin@gmail.com

Resumen

Se sintetizó la zeolita tipo X a través de dos métodos de síntesis, partiendo de caolín calcinado a 1000°C (método I) y caolín tratado con ácido sulfúrico concentrado a 36N y luego calcinado a 800°C (método II). Así mismo se aplicó intercambio iónico con cloruro de amonio (NH₄Cl) y cloruro de calcio (CaCl₂) a los sólidos obtenidos y a una zeolita X comercial, los mismos se caracterizaron a través de diferentes técnicas tales como: difracción de rayo X, espectroscopia infrarroja (IR-FT), análisis termogravimétrico (TGA y DTG) y micrografía de barrido electrónica. Finalmente se realizaron pruebas de adsorción de CO₂ a través del cromatógrafo de gases, cuyo resultado mostraron que las zeolitas X en su forma sódica, cálcica y amoniacal adsorben CO₂. La capacidad de adsorción de CO₂ de las zeolitas aumenta al disminuir la temperatura y su capacidad de adsorción con respecto al catión de compensación aumentan en el siguiente orden ZXNH₄<ZXNa<ZXCa, siendo en promedio la capacidad de adsorción a 40°C de 30,7%; 63,8%; 67,43% y a 60°C de 22,86%; 35,63% y 47,9% respectivamente.

ISBN: 978-980-11-1858-9



9 789801 118589

1 Introducción

El aire limpio representa un elemento esencial para la salud y bienestar humano y de los ecosistemas. Sin embargo el aumento de las concentraciones de CO₂ y de otros gases en la atmósfera que atrapan la energía electromagnética emitida por la superficie de la tierra está causando mucha preocupación, por el posible impacto que ello tenga sobre el clima del planeta

La actividad humana a partir de la Revolución Industrial, ha incrementado la cantidad de gases de efecto invernadero en la atmósfera, dando lugar a un aumento forzante del CO₂, metano, ozono troposférico, los CFC y el óxido nítrico. Las concentraciones de CO₂ y metano han aumentado en un 36% y 148% respectivamente desde 1750. La quema de combustibles fósiles ha producido más de las tres cuartas partes del aumento de CO₂, el resto de este aumento se debe principalmente a cambios en el uso de la tierra, en particular la deforestación (IPCC, 2001). Es importante aclarar que el efecto invernadero es un fenómeno natural, necesario para la manutención de la vida en la tierra, ya que es el mecanismo aislante por el cual la atmósfera mantiene su superficie terrestre a una temperatura sustancialmente mayor a la que tendría en ausencia de atmósfera (Cannell y col., 2001-2002).

Para disminuir la cantidad de CO₂, una de las soluciones que puede jugar un papel importante en el tratamiento de este problema es el desarrollo de tecnologías de captura y secuestro de carbono, que se ha acelerado enormemente en los últimos diez años. La tecnología de captura de carbono es un proceso integrado que incluye la captura de dióxido de carbono de las fuentes de emisión y de la atmósfera, el transporte de CO₂, y su almacenamiento permanente o reutilización. Los principales tipos de adsorbentes usados son alúmina activada, gel de sílice, carbones activados, zeolitas y adsorbentes poliméricos.

Las zeolitas son distintas de otros adsorbentes ya que las mismas se caracterizan por un tamaño de poro único. Por esta razón, las zeolitas son capaces de separar eficazmente mezcla de gases tomando en cuenta la base del tamaño de la canal, por lo que son conocidas como tamices moleculares. Esta propiedad selectiva depende de la forma que la zeolita presente ya que es la base para su uso en la adsorción de moléculas. La naturaleza iónica de la mayoría de las zeolitas las hace también adsorbentes potenciales de moléculas polares, tales como CO₂.

2 Marco Teórico

Las Zeolitas son una clase de minerales aluminosilicatos bien definidos y cristalinos. Presentan una estructura tridimensional generada por tetraóxidos de aluminio y de silicio presentados como TO₄, que se coordinan poliédricamente por sus vértices. Estos tetraedros son ensamblados juntos, tal que la esquina del mismo es compartida por un tetraedro idéntico siguiente (con un átomo cen-

tral de Si o Al. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos de sales. En la actualidad existe un gran número de clasificaciones para las zeolitas, en esta sección sólo serán expuestas las más utilizadas. Existen diversas maneras de clasificar las zeolitas, una de las más comunes es por tamaño de poro (pequeña, mediana, grande y extra-grande) (Gómez 2008).

En los procesos industriales las zeolitas sin utilizadas como: adsorbente, intercambiadores iónicos y catalizadores.

La zeolita X con un tamaño de poro de 7.4 Å que permite una buena accesibilidad de las moléculas de reactivos a los centros básicos en su estructura, posee una relación molar silicio/aluminio que puede oscilar entre 1 y 1.5. Presenta una alta capacidad de intercambio iónico; además su tamaño de poro la hace elegible para procesos de adsorción de moléculas de CO₂.

La síntesis de este tipo de zeolitas se puede llevar a cabo a través de dos vías económicas y sencillas tales como: la desaluminización y una síntesis hidrotermal. En ambos casos se parte de arcillas que contiene de partida silicio y aluminio, como es el caso del caolín, un silicato de aluminio hidratado de origen natural.

Chang H. y Shih W. en 2000 prepararon la zeolita adsorbente 13X con caolín aglutinante, la misma fue modificada hidrotermicamente en una solución de hidróxido de sodio. Investigaron la isoterma de adsorción y la cinética del CO₂ sobre un adsorbente modificado y sin modificar de la zeolita 13X. La investigación mostró una nueva tecnología para preparar los avanzados adsorbentes zeolíticos industriales con alta capacidad de adsorción de CO₂ mediante el aumento de los componentes eficaces y la mejora de las propiedades superficiales. Esta tecnología reveló que el aglutinante utilizado en los adsorbentes y/o catalizadores se podría traducir en los elementos activos utilizables, concluyendo que el adsorbente modificado tiene una mayor capacidad de adsorción de dióxido de carbono, debido al aumento de la superficie efectiva y la disminución de la resistencia a la difusión (Chang y col., 2000).

Zaho y col. en 2007 sintetizaron la zeolita tipo X a partir de caolín previamente desaluminado a través de la reacción con ácido sulfúrico (H₂SO₄) a alta temperatura para aumentar su relación de SiO₂/Al₂O₃. En dicho trabajo ellos enfocaron su interés en estudiar todos los pasos de la síntesis de la zeolita de tipo X de caolín desaluminado encontrando que los valores óptimos para las variables eran, en la etapa de formación de gel, temperatura era de 60°C, el tiempo fue de 1h, y la velocidad de agitación fue de 450rpm. En la etapa de envejecimiento, la temperatura era 20°C y el tiempo fue de 12h. En la etapa de cristalización, la temperatura era de 80°C, el tiempo fue de 24h, la velocidad de agitación fue de 0rpm y las relaciones molares óptimas fueron SiO₂/Al₂O₃

igual a 3,2; $((\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2)$ igual a 1; $(\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}))$ igual a 3,0; y $(\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}))$ igual a 0,1 (Zaho y col.,2007).

Siporin S. y col. en 2003 realizaron un intercambio iónico a la zeolita X con potasio (K), bario (Ba) y lantano (La), para estudiar la capacidad de adsorción de CO_2 y N_2 con los diferentes intercambios iónicos. Ellos obtuvieron como resultado que la adsorción de N_2 aumenta de la siguiente manera: $\text{LaX} < \text{KX} < \text{BaX}$, con entalpías de adsorción de -3,5 -4,5 y -4,8 kcal/mol. Mientras que la adsorción de CO_2 fue mejor en la zeolita KX y débil para las zeolitas LaX y BaX (Siporin y col., 2003).

3 Procedimiento Experimental

La síntesis de la zeolita X se llevó a cabo a través de dos métodos distintivos, presentados a continuación:

3.1 Método I de Síntesis

Se calcina a 1000°C en un crisol de porcelana caolín I ($2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) en una mufla (1500 furnace) con una rampa de calentamiento de 60°C por minuto, durante una hora; Mientras transcurre el tiempo de calcinación preparar 30 mL de una solución de hidróxido de sodio 2M. Culminado el tiempo de calcinación y estando la mufla a temperatura ambiente sacar el caolín calcinado (metacaolín, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) y pesar 6,0000g del mismo y colocar en un reactor de teflón con los 30 mL de hidróxido de sodio, tapar correctamente el reactor y dejar envejecer durante 24 horas. Pasadas las 24 horas meter el reactor que contiene la muestra en una estufa a 80°C y dejar que cristalice por 72 horas. Finalmente sacar el reactor de la estufa, dejar enfriar a temperatura ambiente, destapar y filtrar al vacío lavando con agua el sólido blanco obtenido hasta que el pH de las aguas del lavado estén entre 10-8 y dejar secar a 120°C por 24 horas.

3.2 Método II de Síntesis

3.2.1 Tratamiento del caolín para desaluminar:

Desaluminar 5,0000g de caolín I con 1,1 ml de ácido sulfúrico concentrado (36 N) en un crisol de porcelana, calcinando en la mufla a 500°C con una rampa de calentamiento de 60°C por minuto, durante una hora; después de transcurrir la hora de calcinación, dejar que la muestra tome la temperatura ambiente para triturar con cuidado en un mortero y lavarlas con agua destilada caliente filtrando al vacío. Seguidamente se coloca nuevamente la muestra en un crisol para calcinarla a 800°C en la mufla con una rampa de calentamiento de 60°C por minuto durante una hora.

3.2.2 Preparación de la zeolita X:

Preparar una solución alcalina de hidróxido de sodio con hidróxido de potasio, verterla en un reactor de vidrio de borosilicato con agitación constante a reflujo y un sistema de calefacción que permita medir y controlar la temperatura, o en un balón de dos bocas conectado a un sistema de reflujo y sobre una plancha de calentamiento que permita la medida y control de la temperatura y la agitación constante. Fijar en el sistema una temperatura de 60°C , después de alcanzar la temperatura deseada prender la agitación a 450rpm y agregar todo el caolín previamente desaluminado y calcinado, dejar reaccionar por 1 hora, transcurrido el tiempo de reacción dejar envejecer el gel obtenido por 24 horas a una temperatura de 20°C . Finalmente dejar cristalizar a 80°C en una estufa por varias horas, luego sacar la muestra filtrar y lavar con agua hasta pH neutro y secar a 120°C por 24 horas.

3.3 Intercambio iónico

3.3.1 Intercambio del Na^{2+} por el NH_4^+ :

Se realiza el reflujo en un balón de 3 bocas, a 78°C por 24 horas, con una solución 1 M de NH_4Cl y la zeolita X correspondiente en una relación 10:1. Se filtra y se lava con agua 18 mΩ. Se deja secar durante 24 horas.

3.3.2 Intercambio del Na^{2+} por el Ca^{2+} :

Se realiza en un reflujo con 1 g de zeolita X y 30 mL de una solución 1 M de CaCl_2 por 4 horas a 80°C . Se filtra y se deja secar por 24 horas.

3.4 Pruebas de adsorción

Para la adsorción de CO_2 sobre los sólidos se utilizó un cromatógrafo de gases marca Hp modelo 6890 plus, serie GC system; dotado con tres columnas, una precolumna y dos columnas principales. Las columnas están conectadas a un detector de conductividad térmica (TCD).

Conectar al cromatógrafo un sistema de adsorción por el cual se hace pasar el gas a adsorber (CO_2), junto con el gas diluyente (N_2). Pesar 200mg del sólido e introducirlos en el reactor; conectar el mismo en el sistema de adsorción y meterlo sobre un horno tubular para el control de la temperatura. Pretratar la muestra a 300°C con un flujo de N_2 de 30ml durante una hora. Descender la temperatura a la temperatura de adsorción ($40\text{-}60^\circ\text{C}$), hacer pasar una mezcla de 300ml/min de N_2 y 5ml/min de CO_2 , hacer inyecciones en el cromatógrafo hasta que los picos de CO_2 sean constantes en las señales del cromatógrafo.

4 Discusión y Resultados

4.1 Difracción de Rayos X

La composición química de las zeolitas X fue determinada mediante análisis de rayos X realizados a los sólidos

se hicieron en un Difractómetro automatizado Phillips PW 1050/25 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5416 \text{ \AA}$), perteneciente al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.

En la figura 1. Se tiene el difractograma del caolín de la serie 1 sin calcinar; en la imagen se puede observar que posee alta cristalinidad por la alta definición de sus picos, los cuales además coinciden con el patrón reportado en la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD) contenida en el programa X³PertHighScore Plus (cuyo código es 00-005-0143) para la caolinita

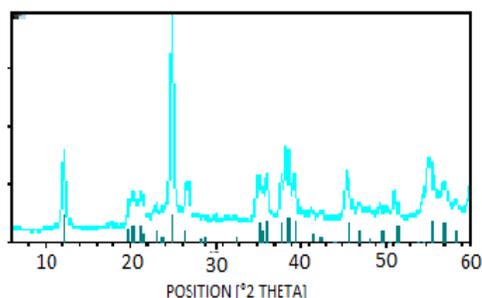


Figura 1. DRX del Caolín de la serie 1 (celeste) y patrón reportado (gris) por la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD)

En la figura 2. se aprecian los dos difractogramas de los metacaolines obtenidos a partir de los métodos 1 y 2 de síntesis; el primero de los metacaolines calcinado a 1000°C (MC1) y el segundo a partir del tratamiento con H_2SO_4 concentrado calcinado a 800°C (MC2). Los difractogramas muestran un pico ubicado en la región 2θ comprendida entre 20 y 30° el cual se atribuye principalmente al grado de amorficidad del material, esto quiere decir que el caolín ha sido transformado totalmente a metacaolín, perdiendo así su cristalinidad y aumentando su reactivad (Jaimés 2000).

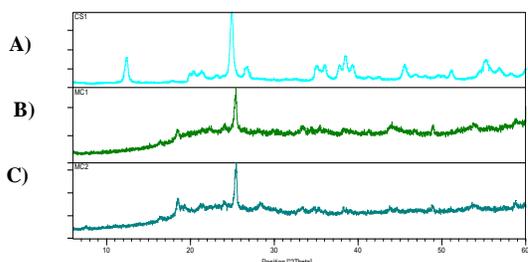


Figura 2. DRX A) Caolín de la serie (CS1); B) Metacaolín obtenido a partir del método 1 de síntesis (MC1) y C) metacaolín obtenido a partir del método 2 de síntesis (MC2)

En la figura 3, se muestra el difractograma de la zeolita X comercial (ZX); Se puede apreciar la fase característica de la faujasita sódica, cuyo patrón coincide casi en su totalidad con el que se encuentra reportado en la base de

datos International Center for Diffraction Data (ICDD) (cuyo código es 00-038-0240)

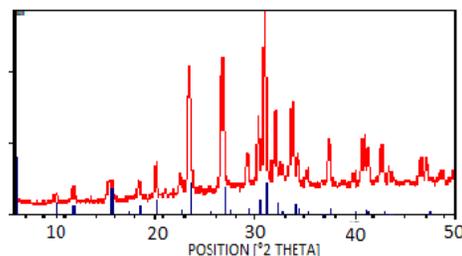


Figura 3. DRX de la zeolita X comercial (rojo) y el patrón de difracción de rayos X reportado en la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD) (azul)

El difractograma del sólido obtenido a partir del método 1 de síntesis, figura 5, indica que posiblemente se trate de la zeolita X o una faujasita-Na, pero ambas de muy baja cristalinidad dado que sus picos son poco definidos.

El sólido obtenido a partir del método 2 de síntesis, figura 4, muestra un sólido con picos más definidos que el obtenido a partir del método 1; en este caso la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD) arroja que posiblemente se trate de la zeolita X en su forma sódica así como la faujasita sódica.

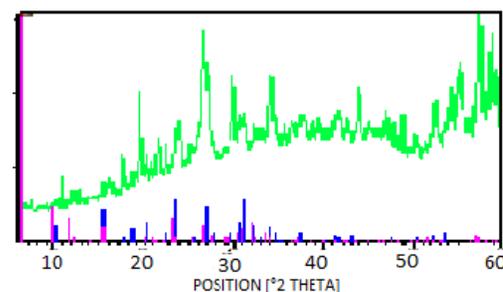


Figura 4. DRX del sólido obtenido a partir del método 1 de síntesis ZX1 (verde) patrón de difracción de rayos X de la faujasita-Na (azul) y zeolita X (fucsia) expuesto por la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD)

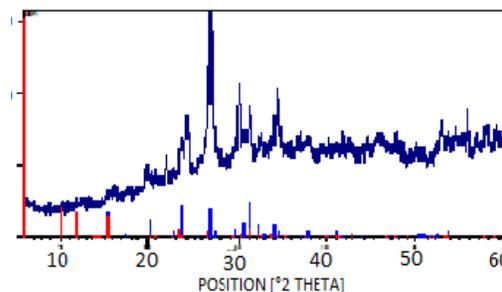


Figura 5. DRX del sólido obtenido a partir del método 1 de síntesis ZX1 (azul marino) patrón de difracción de rayos X de la faujasita-Na (azul) y zeolita X (rojo) expuesto por la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD)

El intercambio iónico con Ca^{2+} aplicado a las zeolitas X muestra un DRX (figura 6,7 y 8 A) muy similar a la zeolita de partida; los DRX sólo difieren un poco la intensidad de sus picos porque se está intercambiando un catión monovalente por uno divalente, lo cual genera un poco de distorsión en los enlaces Si-O y Al-O, debido a la pequeña diferencia de magnitudes en el radio iónico de cada catión, calcio (0,99 Å) y sodio (0,95 Å).

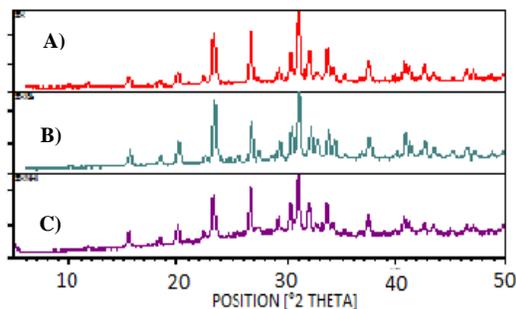


Figura 6. DRX A) zeolita X comercial en su forma sódica (Na); B) intercambiada con Ca^{2+} y C) intercambiada con NH_4^+

Así mismo, en las figuras (6,7 y 8 B) se observa que el DRX de la zeolita comercial después de ser tratada con cloruro de amonio (intercambio iónico NH_4^+), presenta los mismos picos que el DRX de la zeolita comercial sódica, pero con una menor definición y agudeza en sus picos, indicando que se incrementa un desorden en la estructura después del intercambio iónico ocasionado por la remoción de cationes de la estructura; esto es producto de la ruptura que genera el ion amonio en el interior de la zeolita, pero sin modificar la estructura (Sarbak1993).

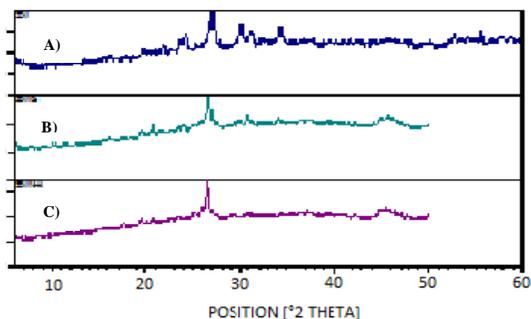


Figura 7. DRX A) sólido obtenido a partir del método 1 de síntesis en su forma sódica (Na); B) intercambiada con Ca^{2+} y C) intercambiada con NH_4^+

4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

En la figura 9 se muestran los espectros pertenecientes al caolín serie 1 (CS1), metacaolín obtenido a partir del método 1 de síntesis (MC1) y el metacaolín obtenido a partir del método 2 de síntesis (MC2). En el espectro del CS1 se puede observar un doblete entre 3666,5 y 3651,0 cm^{-1}

(vibraciones de tensión OH de agua) y picos altamente definidos en 1120,4 cm^{-1} , 1008,2 cm^{-1} y 911,6 cm^{-1} (vibraciones Si-Al, Al-O y Al-O-H), que son indicativo de la alta cristalinidad presente en el material de partida, dado que el caolín está constituido de tetraedros de silicio (SiO_4) y aluminio (AlO_4), haciendo que sea una arcilla medianamente polar debido a la gran diferencia de electronegatividad entre el pares de silicio (Si) y oxígeno (O) y aluminio (Al) y oxígeno (O); Además, al estar presentes tantos tetraedros de silicio y aluminio aglomerados, aumenta la capacidad de albergar moléculas de agua que son polares y, por tanto, conducen a un aumento en el momento dipolar y por consiguiente a una mayor intensidad de la banda en el infrarrojo (Caolín serie 1), (Torres y col., 2011, Sarbak1993).

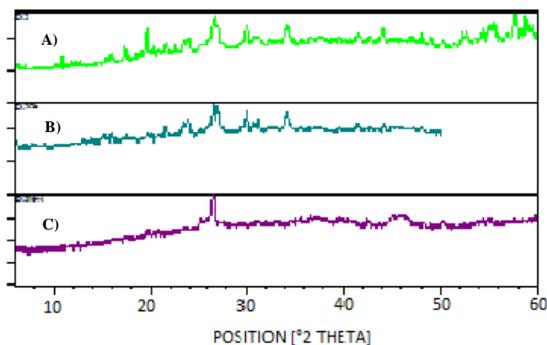


Figura 8. DRX A) sólido obtenido a partir del método 2 de síntesis en su forma sódica (Na); B) intercambiada con Ca^{2+} y C) intercambiada con NH_4^+

Por otro lado en los espectros del metacaolín obtenido por el método 1 (MC1) y el metacaolín obtenido a través del método 2 (MC2), se puede observar un ensanchamiento en las bandas que se encuentran a aproximadamente 3457,7 y 1120,4 cm^{-1} , debido a la deshidroxilación del caolín, ver tablas 9 y 10; Sin embargo, en la literatura también se hace referencia a la disminución de la intensidad en la banda que aparece en 3457,7 cm^{-1} (Shigemoto y col., 1995), no obstante, en los espectros se observa que hubo una mayor intensidad en dicha banda la cual es atribuida a la posible hidratación de la muestra.

La deshidroxilación que sufre el caolín debido al tratamiento térmico va acompañada de la modificación de los entornos del Al y Si ocasionando, de manera específica, un cambio en el entorno del aluminio, que pasa de hexacoordinado a pentacoordinado y tetracoordinado. Esto se comprueba con la disminución de la intensidad en la banda que se ubica en 537,79 cm^{-1} y en la formación de la banda ubicada en 793,56 cm^{-1} (Rodríguez y col., 2009, Mejía y col., 2013).

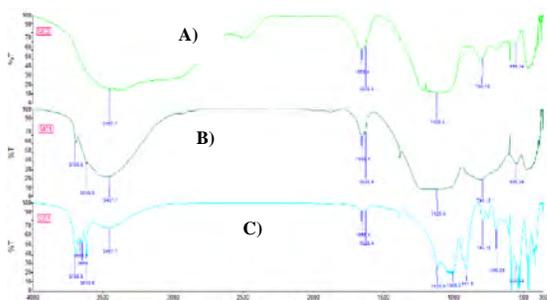


Figura 9. Espectros infrarrojos de los materiales de partida. A) Caolín serie 1 (CS1), B) metacaolín obtenido a través del método de síntesis 1 (MC1) B) y C) metacaolín obtenido a través del método de síntesis 2 (MC2).

Tabla 1. Asignación de bandas del espectro infrarrojo del caolín MC1.

Nombre del pico	X (cm ⁻¹)
Vibración de tensión OH (agua/OH-Al)	3700,0
Vibración de tensión OH (agua/OH-Al)	3666,5
Vibración de tensión OH (agua/OH-Al)	3619,8
Vibraciones Si-Al; Al-O; Al-O-H	1656,4
Vibraciones Si-Al; Al-O; Al-O-H	1628,4
Vibraciones Si-Al; Al-O; Al-O-H	1120,4
Vibraciones fuera del plano Si-O-Al	1008,2
Vibraciones fuera del plano Si-O-Al	911,6
Vibraciones fuera del plano Si-O-Al	793,2
Vibraciones fuera del plano Si-O-Al	695,58
Vibraciones fuera del plano Si-O-Al	555,34

Tabla 2. Asignación de bandas del espectro infrarrojo de los metacaolines (MC1) y (MC2).

Nombre del pico	MC1 (cm ⁻¹)	MC2 (cm ⁻¹)
Vibración de tensión OH (externo)	3697,7	3697,7
Vibración de tensión OH (interno)	3654,5	3654,5
Estiramiento y deformación angular O-H	3623,7	3623,7
Estiramiento asimétrico Si-O; Al-O	1118,8	1118,8
Vibraciones fuera del plano Si-O-Al	1007,8	1007,8
Vibraciones fuera del plano Si-O-Al	909,1	909,1

En el espectro de la zeolita X comercial (ver figura 10) se puede observar una banda ancha en 3476,4cm⁻¹ debido a la vibración de estiramiento del grupo O-H perteneciente al agua, que posiblemente se ha localizado en las cavidades de la zeolita X. La banda ubicada en 1650,2cm⁻¹

pertenece a la deformación y estiramiento de la molécula de hidroxilo perteneciente al agua contenida en la zeolita. La banda en 1002cm⁻¹ indica las vibraciones Si-O, en 752,7 y 671,5cm⁻¹ pertenecen a vibraciones Si-O-Al y por último se encuentran las bandas de cristalización que aparecen entre 563.5 y 464.78cm⁻¹ las cuales se deben a los dobles anillos de seis (DR6) que presenta la estructura (Shigemoto y col., 1995, Petit y col., 2013).

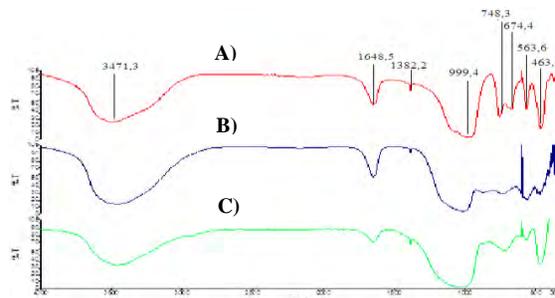


Figura 10. Espectros infrarrojos de A) Zeolita X comercial (ZX); B) Zeolita X obtenida a partir del método 1 de síntesis (ZX1) y C) zeolita obtenida a partir del método 2 de síntesis (ZX2).

Así mismo en la figura 10 se puede apreciar los espectros pertenecientes a los materiales obtenidos a partir del método 1 y 2 de síntesis (ZX1 y ZX2, respectivamente); en dichos espectros se pueden observar que algunas de sus bandas coinciden con las bandas características de la zeolita X comercial, tales como las bandas ubicada en 3476,0; 1650,2; 1382,2; 1002, 562,5 y 459,7cm⁻¹; sin embargo en dicha imagen se puede apreciar a su vez que las bandas ubicadas en 752,7cm⁻¹ y 671cm⁻¹ y los picos ubicados en 562,5 y 459,7cm⁻¹ son poco intensas y definidas, esto se atribuye a baja cristalinidad de los sólidos obtenidos a partir de los métodos de síntesis 1 y 2.

Tabla 3. Asignación de bandas del espectro de la zeolita X comercial.

Nombre del pico	X (cm ⁻¹)
Vibración de deformación H-O-H	3471,3
Estiramiento y deformación angular O-H	1648,5
Estiramiento y deformación angular O-H	1382,2
Estiramiento asimétrico Si-O; Al-O	999,4
Estiramiento simétrico Si-O; Al-O	748,3
Estiramiento simétrico Si-O; Al-O	674,4
D6R sensitiva de la estructura	563,6
Si-O; Al-o modo flexión en tetraedro	463,6

En los espectros de la figura 11 se puede observar el intercambio realizado a las zeolitas X (ZX, ZX1 y ZX2) con Ca⁺⁺; en ellos se puede apreciar que sólo hubo un ensanchamiento de la mayoría de las bandas, lo cual es atribuido a que la frecuencia en la espectroscopia infrarroja va-

ría con el radio iónico de cationes octaédricos. (Howard 2001, Sarbak 1993).

Tabla 4. Bandas de los espectros de los sólidos obtenidos a partir de los métodos 1 (ZX1) y 2(ZX2).

Nombre del pico	ZX1 (cm ⁻¹)	ZX2 (cm ⁻¹)
Vibración de deformación H-O-H	3471,3	3471,3
Estiramiento y deformación angular O-H	1648,5	1648,5
Estiramiento y deformación angular O-H	1382,2	1382,2
Estiramiento asimétrico Si-O; Al-O	999,4	999,4
Estiramiento simétrico Si-O; Al-O	748,3	717,1
D6R sensitiva de la estructura	563,6	563,6
Si-O; Al-o modo flexión en tetraedro	463,6	463,6

Por otro lado en los espectros infrarrojos de la figura 26 se puede observar que hay poca variación entre las bandas de los materiales zeolíticos obtenidos a partir del intercambio iónico con NH₄⁺ con respecto a los materiales zeolíticos en su forma sódica (material de partida). La diferencia más notable se puede apreciar en la banda ubicada en 1385,2cm⁻¹, que posee mayor intensidad en el intercambio iónico con NH₄⁺, esto se debe a las vibraciones internas del NH₄⁺ (Núñez,2009).

4.3 Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA)

A través de los siguientes análisis se obtuvo información sobre la estabilidad térmica de las muestras, además de confirmar la presencia y composición de ciertas fases.

La identificación de un mineral presente en un material arcilloso, está basado en la naturaleza hidratada del material que lo hace térmicamente activo en el rango de temperatura de un ensayo de DTA, el cual puede estar entre 100°C y 1500°C. En la figura 12 se aprecia pérdidas de masa muy pequeñas entre rango de temperaturas de 30-200°C que se atribuyen a la pérdida de agua; por otro lado se observa un pico mucho más definido asociado a la pérdida de peso, ubicado en 557,43°C que corresponde a el proceso de deshidroxilación, es decir la conversión de caolín en metacaolín, que sigue la reacción a continuación:



Con base en esta información el rango de temperatura óptimo para la deshidroxilación del caolín y su corres-

pondiente transformación a metacaolín se estima que se encuentra entre 450 y 600°C (Siporin 2003).

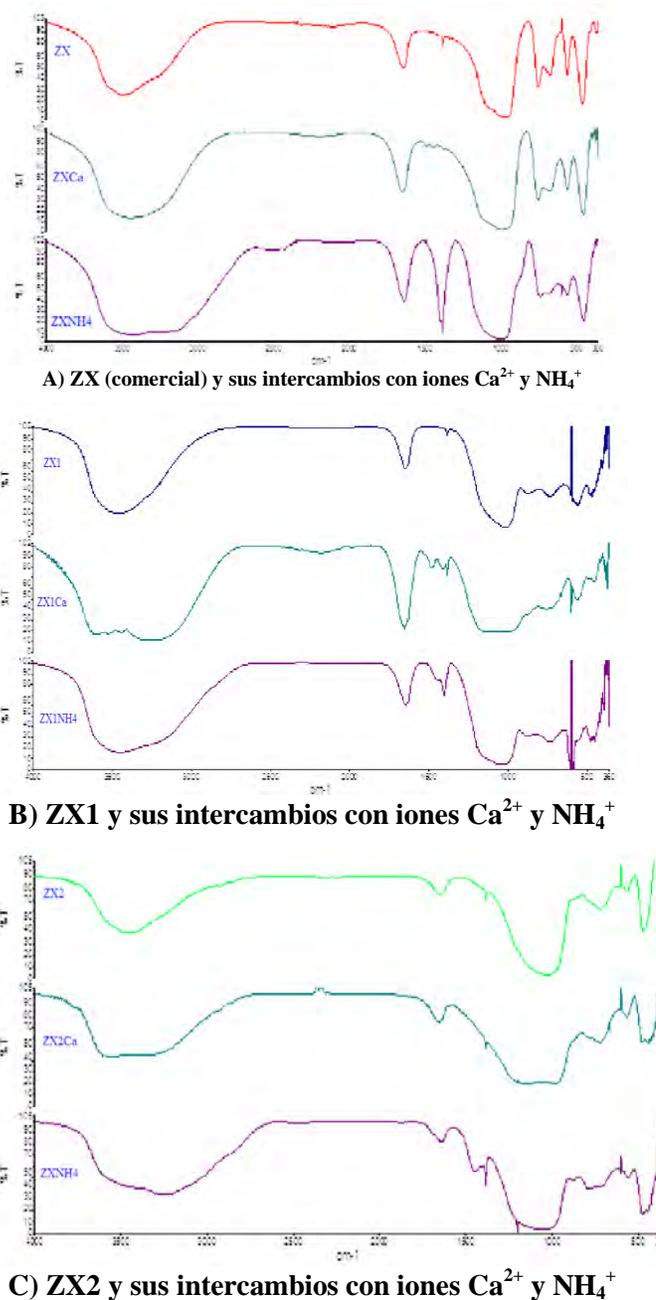
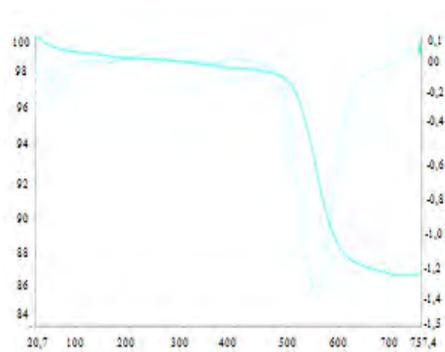


Figura 11. Espectros infrarrojos de la zeolita X comercial A), sólido obtenido a partir de método 1 de síntesis B), y sólido obtenido a partir del método 2 de síntesis C). Intercambiados cada uno con iones Ca²⁺ y NH₄⁺

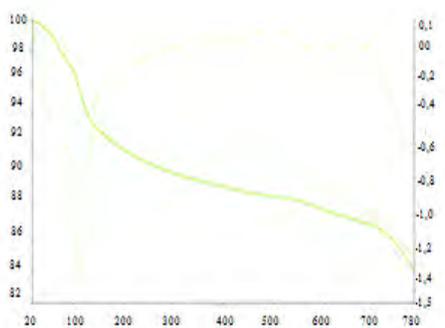
Para el metacaolín (ver figura 12 B) se observa que hay dos picos ubicados entre 70°C y 115°C que están asociados a la pérdida de agua fisisorbida. Por otro lado se puede observar la aparición de picos entre 419 y 591,78°C, que puede ser atribuido a la formación de la estructura espi-

nela, además de un pico que empieza a formarse a 780°C perteneciente a la formación de la mullita (Justice 2005).

En la figura 13 A, se aprecia el termograma de la zeolita X comercial (ZX), en la cual se observan picos en 127,23°C y 290°C los cuales se atribuyen a la pérdida de agua fisisorbida y agua coordinada con los cationes respectivamente; la literatura reporta que la descomposición de la estructura zeolítica (formación de una fase amorfa) se puede apreciar entre 830-900°C (Lee y col., 2007, Niñez 2001)



A)

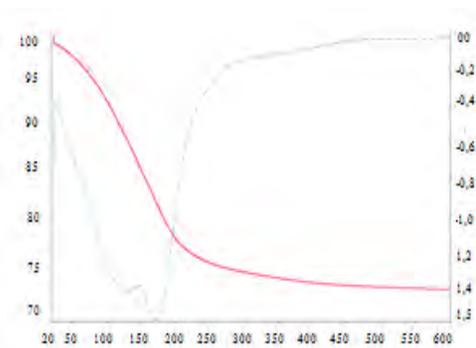


B)

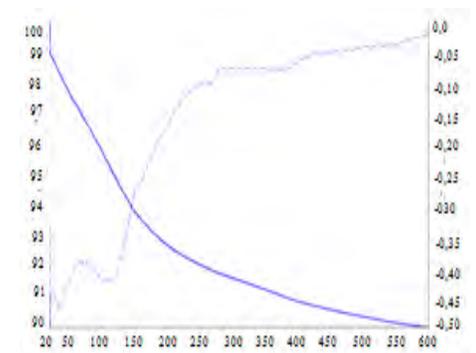
Figura 12. Termogramas de: A) Caolín de la serie 1 y B) Metacaolín

Un comportamiento similar al presentado por la Zeolita comercial (ZX) se puede apreciar en las figuras 13B y 13C perteneciente a los sólidos obtenidos a partir del método de síntesis 1 (ZX1) y a partir del método de síntesis 2 (ZX2) respectivamente.

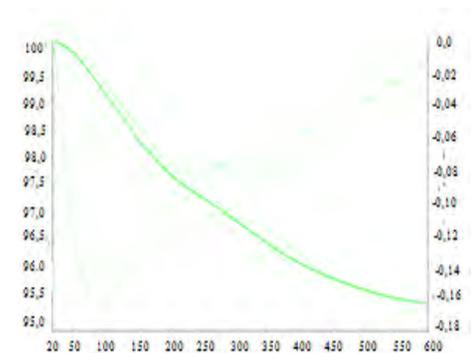
El intercambio iónico con calcio aplicado a las zeolitas X (figura 14), muestra un comportamiento prácticamente igual a los materiales de partida.



A)



B)



C)

Figura 13. Termograma A) zeolita X comercial , B) sólido obtenido a partir del método de síntesis 1 y C) sólido obtenido a partir del método de síntesis 2

En el intercambio iónico con amonio a los tres sólidos (figura 15) ZX, ZX1 y ZX2 (A, B y C respectivamente), se pueden apreciar más picos con respecto a los difractogramas de los materiales antes de ser intercambiados, que se atribuyen, además de la pérdida de agua, a la descomposición de los iones amonio NH_4^+ a amoníaco NH_3 . Dado que tanto la pérdida de agua como la descomposición del ion amonio se dan aproximadamente en los mismos rangos de temperatura (121-300°C pérdida de agua, 180°-450°C des-

composición del amonio), suelen ocurrir de manera simultánea (Sarbak 1993).

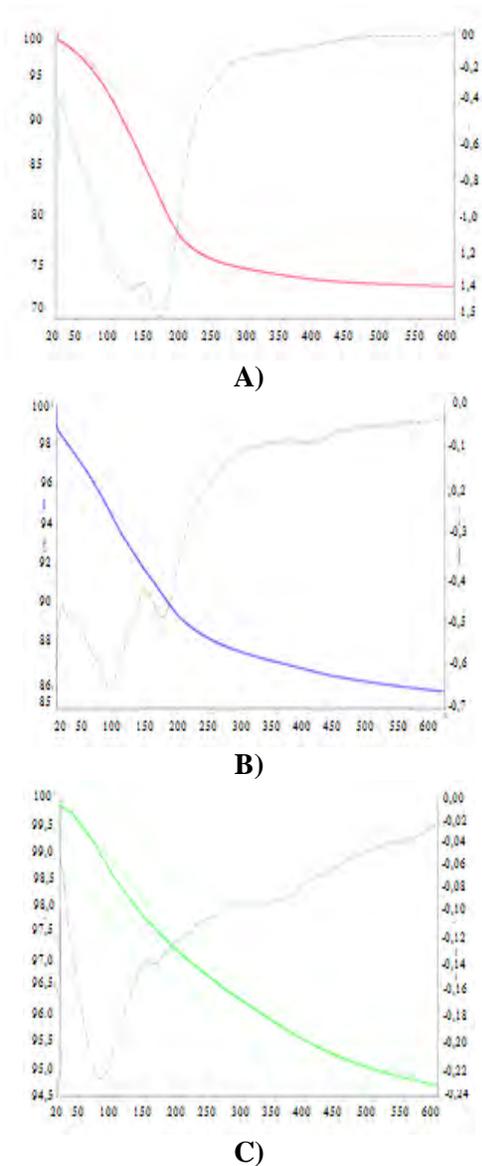


Figura 14. Termograma de A) zeolita X comercial; B) sólido obtenido a partir del método de síntesis 1 y C) sólido obtenido a partir del método de síntesis 2. Todos intercambiados con iones Ca^{2+}

4.4 Microscopia Electrónica de Barrido electrónico (MEB)

La microscopia en todas sus modalidades, se utiliza cada vez más como técnica para el estudio de sólidos ya que proporciona una amplia información sobre la forma, tamaño y homogeneidad del sistema, además permite determinar la presencia de fases no detectadas por otras técnicas y que pudieran explicar el comportamiento del sólido en estudio.

En la figura 16 se pueden apreciar las micrografías obtenidas con MEB del caolín (CS1) de la serie 1 (A) y los meta-caolines obtenidos a partir del método 1 (MC1) y 2 (MC2) de síntesis (B y C respectivamente). En la figura 16A es evidente la estructura laminar propia de los aluminosilicatos denominados caolín. También se observa que el tamaño de las partículas que va desde 1micra hasta aproximadamente 5 micras, lo cual concuerda con lo expuesto en los antecedentes teóricos, que indican que el tamaño de los cristales para el caolín están entre 4 y 10 micras.

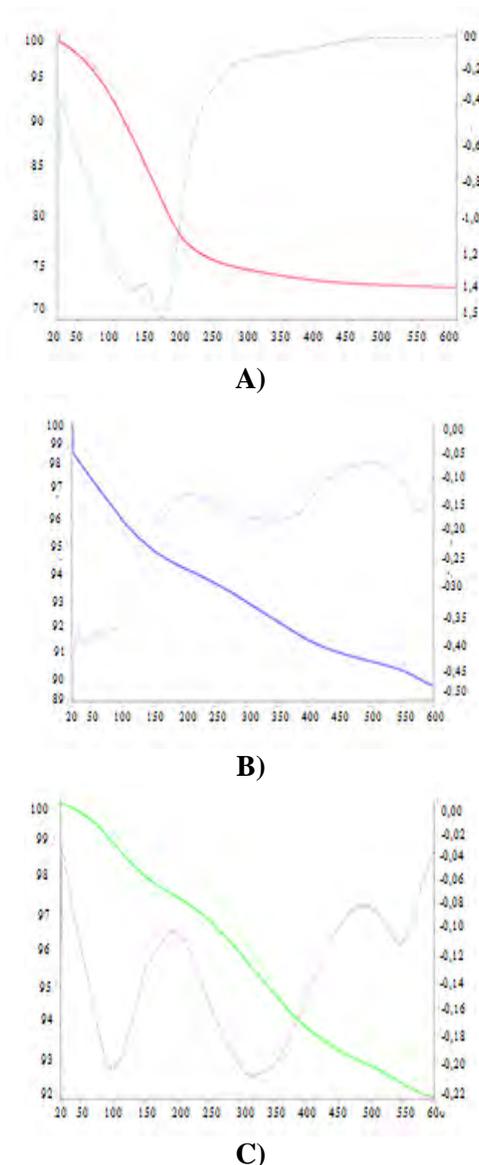
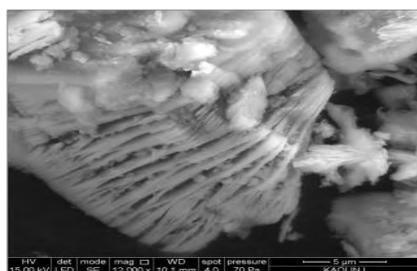
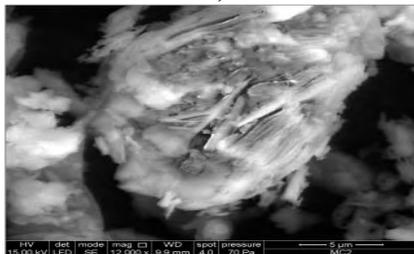


Figura 15. Termograma de A) zeolita X comercial; B) sólido obtenido a partir del método de síntesis 1 y C) sólido obtenido a partir del método de síntesis 2. Todos intercambiados con iones NH_4^+

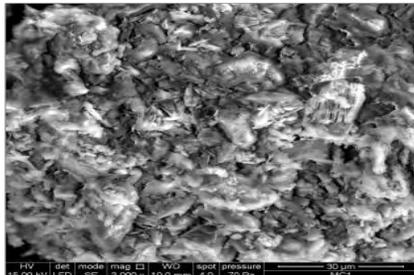
La geometría para este tipo de arcillas según la literatura es hexagonal (Covarrubias y col., 2009).



A)



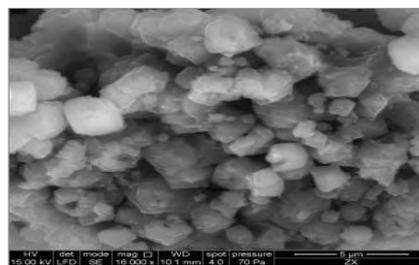
B)



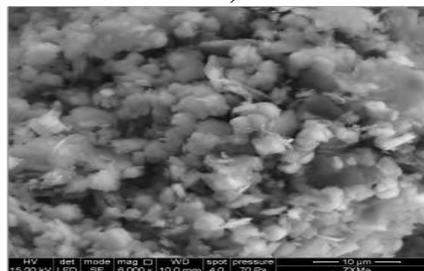
C)

Figura 16. SEM de los materiales de partida. A) Caolín serie I; B) metacaolín método 1 de síntesis (MC1) y C) metacaolín método 2 de síntesis (MC2)

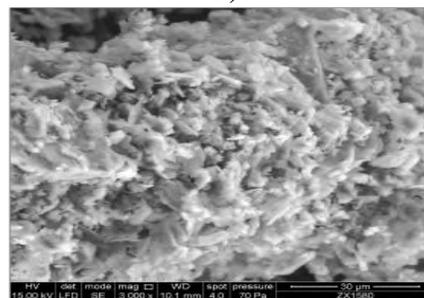
Por otro lado en la figura 16B y 16C correspondientes a los metacaolines obtenidos a partir de los métodos 1 y 2 de síntesis respectivamente, se puede apreciar que el MC1 (figura 16B) no muestra una modificación drástica en cuanto su morfología con respecto al caolín de partida; mantiene el mismo tamaño de cristal, el cual va desde aproximadamente 1 hasta 5 micras y la misma estructura hexagonal; por otro lado, el metacaolín mantiene en algunas zonas el aspecto laminar observándose formas empaquetadas parecidas al caolín de partida (Konan y col., 2009). En la figura 16C se observa que el MC2, conserva en algunas de sus zonas la estructura empaquetada y un crecimiento de poros debido a la pérdida de cristalinidad del material de partida, este crecimiento se puede atribuir a la quema del aglutinante de partida y por la desaluminización que se le aplicó a la muestra con ácido sulfúrico concentrado.



A)



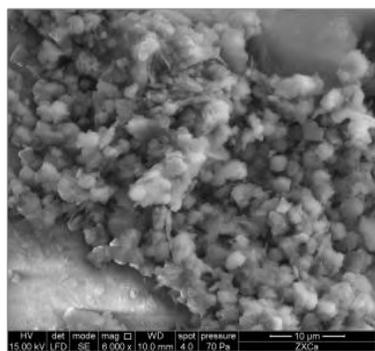
B)



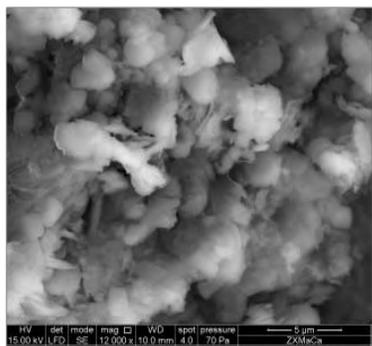
C)

Figura 17. SEM de A) Zeolita X comercial (ZX); B) Zeolita X obtenida a partir del método 1 de síntesis (ZX1) y C) Zeolita X obtenida a partir del método 2 de síntesis (ZX2) C)

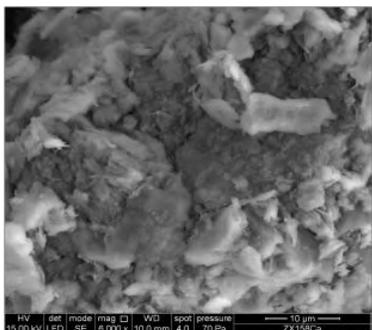
En la figura 17, se aprecia las zeolita X comercial ZX A) y las zeolitas obtenidas a partir del método 1 y 2 de síntesis (17B y 17C respectivamente). La figura 17A perteneciente a la ZX, posee cristales de forma bipiramidal según lo reportado en la teoría, los cuales son característicos de las faujasitas, cuyo tamaño de partículas varían de 2 a 5 micras según la micrografía obtenida (Lee y col., 2007). En las figuras 17B y 17C (ZX1 y ZX2 respectivamente) se aprecia que ambos sólidos contienen cristales considerados amorfos, sin embargo, en la figura 17B se puede apreciar que también contiene cristales característicos de las zeolita X en una apreciada cantidad; a diferencia de ZX1 es más difícil poder distinguir los cristales característicos de la zeolita X. Por otro lado para ambas zeolitas sintetizadas se puede apreciar la ausencia de partículas empaquetadas características del metacaolín, lo que sugiere la conversión del metacaolín a través de ambos métodos de síntesis (Covarrubias y col., 2009, Corona y col., 2009).



A)



B)

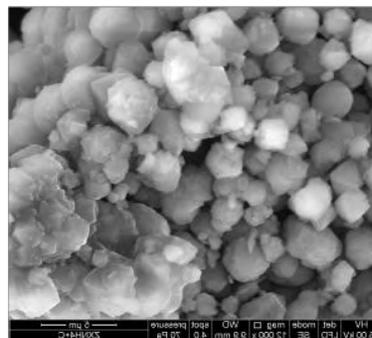


C)

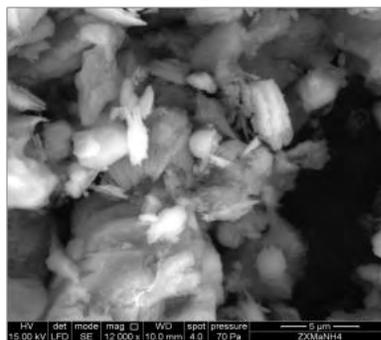
Figura 18. SEM de A) Zeolita X comercial intercambiada con calcio (ZXCu); B) zeolita X obtenida a partir del método 1 de síntesis (ZX1Ca) y C) zeolita X obtenida a partir del método 2 de síntesis (ZX2Ca).

En la figura 18 se aprecian las zeolitas X intercambiadas iónicamente con calcio. La figura 18A (ZXCu), se aprecia que conserva sus cristales hexagonales, pero el tamaño de los mismos aumentan hasta 10 micras, lo cual puede ser atribuido a que los intercambios iónicos en las zeolitas generan diferentes tamaños de poros; en este caso se intercambio de sodio por calcio, es decir, se cambió un catión monovalente por uno divalente, lo que hace que los poros de la zeolita sean más grandes (Covarrubias y col., 2009, Corona y col., 2009). En las figuras 18B y 18C (ZX1Ca y ZX2Ca respectivamente), se aprecia que conservan el mismo aspecto físico que tenían antes de ser intercambiadas y que el tamaño en micra para la ZX1 se mantie-

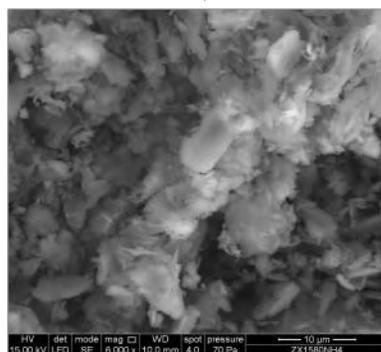
nen entre 2 y 5 micras, esto se puede atribuir a que aún conserva partes de la zeolita en la que no ocurrió el intercambio iónico.



A)



B)



C)

Figura 19. SEM Zeolitas X intercambiadas con amonio. A) Zeolita X comercial (ZXNH4); B) zeolita X obtenida a partir del método 1 de síntesis (ZX1NH4) y C) zeolita X obtenida a partir de método 2 de síntesis (ZX2NH4) C)

En la figura 19 se aprecia las zeolitas X intercambiadas iónicamente con el ion amonio, se evidencia la permanencia de la porosidad del sólido de manera ordenada sin ninguna alteración del sólido en estudio, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura, que demuestran que no hay alteración alguna en estos tipos de sólidos al activarlos iónicamente con NH_4^+ (Konank y col., 2009).

4.5 Pruebas de adsorción por cromatografía de gases (CG):

4.5.1 Calibración del sistema:

Antes de empezar con las pruebas de adsorción, se hizo la calibración del equipo con la finalidad de tener conocimiento de su comportamiento cuando se variaba la cantidad de CO₂ inyectado en el cromatógrafo. En la figura 20 se aprecia el comportamiento del equipo en función del CO₂.

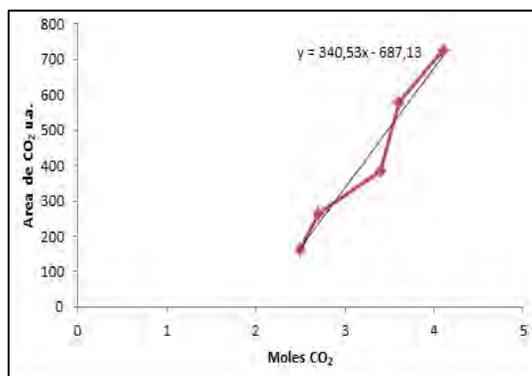


Figura 20. Calibración del cromatógrafo de gases.

En dicha gráfica se aprecia que a medida que aumenta la cantidad de CO₂ y se mantiene el volumen de nitrógeno constante, entonces, aumentan las áreas de CO₂ de manera lineal lo que permite a su vez hacer la siguiente relación con la pendiente de la misma, para los posteriores cálculos de porcentaje de adsorción:

Dado el comportamiento lineal, se tiene la ecuación de la recta:

$Y = mX + b$; siendo la pendiente:

$$m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} \text{ donde,}$$

Y = área;

X = moles. Por lo tanto,

$$m = \frac{\text{Area}}{\text{Moles}}$$

Despejando los moles se tiene que:

$$\text{Moles} = \frac{\text{Area}}{m}$$

De ésta manera y conociendo el área remanente después de la adsorción, se pueden obtener los moles que no se adsorbieron y haciendo la relación con los moles iniciales, se obtienen los moles adsorbidos:

$$\text{Moles}_{(\text{iniciales})} = \text{Moles}_{(\text{adsorbidos})} + \text{Moles}_{(\text{remanentes})}$$

$$\text{Moles}_{(\text{adsorbidos})} = \text{Moles}_{(\text{iniciales})} - \text{Moles}_{(\text{remanentes})}$$

Finalmente se relacionan los moles adsorbidos y los moles iniciales para hallar el porcentaje de adsorción

$$\% = \frac{\text{Moles}_{(\text{adsorbidos})}}{\text{Moles}_{(\text{iniciales})}} \times 100$$

A través de la cromatografía de gases es posible cuantificar la capacidad de adsorción de las zeolitas, haciendo pasar la mezcla de un gas inerte (N₂) con el gas interés (CO₂) a través de una columna impregnada con el material zeolítico, el cual retiene cierta cantidad de CO₂ entre sus poros hasta la saturación del mismo.

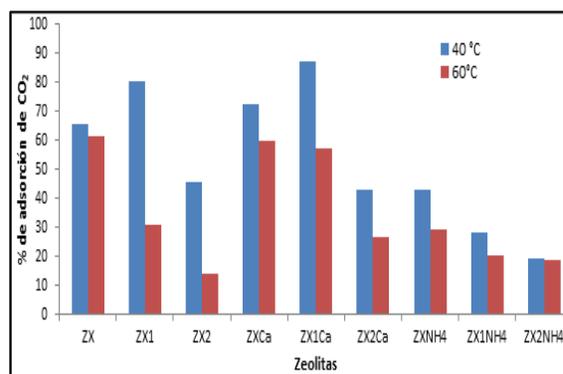


Figura 21. Porcentaje de adsorción de cada zeolita X a 40 y 60°C donde, ZX= zeolita comercial; ZX1= zeolita Z método I de síntesis y ZX2= zeolita X método II. Ca= cálcica y NH4 = amoniacal

En la figura 21y en las tablas 5 y 6 se puede apreciar los porcentajes de adsorción que presentó cada zeolita X a dos temperaturas diferentes (40°C y 60°C), apreciándose que a menor temperatura mayor es la capacidad de adsorción de los sólidos, ya que a temperaturas más cercanas a la ambiental se ve favorecido la fisisorción (Chatti, 2009). Esto ocurre por la debilidad de las fuerzas que ocurren en la fisisorción, las cuales no requieren de una energía de activación para que ocurra la adsorción o interacción entre las moléculas y la superficie del sólido; además las zeolitas son sólidos microporosos cuyo potencial de adsorción es mayor debido al solapamiento entre los potenciales de paredes opuestas, esto hace que la presión relativa necesaria para producir la adsorción sea pequeña, siendo directamente proporcional al valor de la temperatura

Tabla 5. Datos de adsorción de CO₂ a 40°C en las Zeolitas X y sus intercambios iónicos.

Zeolita X	Área CO ₂ blanco (u.a)	Moles CO ₂ inicial	Área CO ₂ remanente (u.a.)	Moles CO ₂ remanente	% CO ₂ adsorbido
Comercial	256,6	0,754	88,6	0,260	65,5
Método 1	249,6	0,733	32,1	0,094	80,3
Método 2	252,9	0,743	137,3	0,404	45,6
Comercial Ca ²⁺	286,4	0,841	79,2	0,233	72,4
Método 1 Ca ²⁺	287,4	0,844	56,6	0,166	87,1
Método 2 Ca ²⁺	297,9	0,875	170,4	0,500	42,8
Comercial NH ₄ ²⁺	304,6	0,895	173,5	0,510	43,1
Método 1 NH ₄ ²⁺	297,6	0,874	213	0,627	28,3
Método 2 NH ₄ ²⁺	267,9	0,787	215,8	0,634	19,5

Tabla 6. Datos de adsorción de CO₂ a 60°C en las Zeolitas X y sus intercambios iónicos.

Zeolita X	Área CO ₂ blanco (u.a)	Moles CO ₂ inicial	Área CO ₂ remanente (u.a.)	Moles CO ₂ remanente	% CO ₂ adsorbido
Comercial	212,3	0,652	81,4	0,239	61,7
Método 1	226,3	0,664	156,0	0,458	31,1
Método 2	279,4	0,820	240,7	0,705	14,1
Comercial Ca ²⁺	294,4	0,865	118	0,347	59,9
Método 1 Ca ²⁺	302,0	0,887	129,8	0,381	57,0
Método 2 Ca ²⁺	298,1	0,875	218,0	0,640	26,8
Comercial NH ₄ ²⁺	294,0	0,864	208,3	0,612	29,2
Método 1 NH ₄ ²⁺	301,9	0,887	240	0,705	20,5
Método 2 NH ₄ ²⁺	306,4	0,900	248,5	0,730	18,9

Por otro lado se puede apreciar el efecto que tiene el intercambio de catión de compensación en la zeolita X sobre su capacidad de adsorción.

Las zeolitas en su forma sódica y cálcica mostraron mejor capacidad de adsorción que las intercambiadas con

amonio (sólidos 7,8 y 9. Gráfico 2.). Las zeolitas cálcicas y sódicas mostraron porcentajes de adsorción parecidos, esto se debe a que el radio de ambos cationes son de tamaños parecidos, sin embargo las diferencias entre los porcentajes de adsorción de cada una puede atribuirse a que se trata en un caso de un catión monovalente (sodio) y un catión divalente (calcio), esto hace que se vea favorecida la adsorción en la zeolitas cálcica porque, el calcio modifica el tamaño de poro de la zeolita, haciéndolos más grande, ya que por cada dos átomos de sodio que se encuentra alojado en las cavidades de las zeolitas se necesita solo uno de calcio para compensar dos cargas negativas.

Las zeolitas intercambiadas con iones NH₄ no presentaron buena adsorción, ya que al pretratar la muestra a 300°C hubo una descomposición del NH₄ pasando de NH₄ a NH₃, formando así sitios ácidos en la zeolita, lo que hace que haya poca afinidad con la molécula de CO₂ dado que la misma es una molécula ácida (Corona 2009)

5 Conclusiones

El análisis por DRX demostró que el material de partida se trataba de la arcilla caolinita y que los productos obtenidos al tratar térmicamente el caolín de la serie I siguiendo el método I y II de síntesis fue el metacaolín.

Los sólidos obtenidos a partir del método I y II de síntesis fueron la zeolita X sódica (método I) y zeolita sódica y potásica (método II).

A partir del DRX se concluye que los intercambios iónicos aplicados a cada zeolita con CaCl₂ y NH₄Cl no alteran de manera significativa la estructura de la zeolita.

A través de los espectros infrarrojos se observaron las bandas características del caolín y la transformación de dichas bandas al ser tratados térmicamente para la obtención del metacaolín. También, se observa ensanchamiento en bandas al intercambiar con Ca²⁺ un aumento de intensidad en la banda ubicada en 1385,2cm⁻¹ debido a las vibraciones internas de la molécula NH₄⁺

Las zeolitas X en su forma sódica, cálcica y amoniacal adsorben CO₂. La capacidad de adsorción de CO₂ de las zeolitas aumenta al disminuir la temperatura y su capacidad con respecto al catión de compensación aumentan en el siguiente orden ZXNH₄< ZXNa< ZXCa, siendo en promedio la capacidad de adsorción a 40°C de 30,7%: 63,8%: 67,43% y a 60°C de 22,86%; 35,63% y 47,9% respectivamente.

La naturaleza del catión de compensación de la zeolita interviene en su capacidad de adsorción de CO₂, dado que modifica el tamaño de los poros por donde entran las moléculas de dióxido de carbono, aumentando así su capacidad de alojamiento de dichas moléculas.

Referencias

- Cannell M, Filas J, Harries J, Jenkins G, Parry M, Sonnelland L, Walker J, 2001-2002, El calentamiento global y la industria de exploración y producción, *Oilfield Review*, pp. 1-16. Disponible: http://www.slb.com/resources/publications/industry_articles/oilfield_review/2001/or2001_sp_win03_calentamiento_global.aspx.
- Base de datos del Programa X'PertScore High Plus. Universidad de Los Andes. Laboratorio de cristalografía.
- Caballero I, Colina F, Costa J, 2007, Synthesis of X-type Zeolite from Dealuminated Kaolin by Reaction with Sulfuric Acid at High Temperature, *Journal Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46(4), pp. 1029-1038.
- Chang H, Shih W, 2000, Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and Their Ion-Exchange Behavior with Cobalt Ions, *Journal Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, pp. 4185-4191.
- Chatti R, Bansiwala A, Thote J, Kumar V, Jadhav P, Lokhande S, Biniwale R, Labhsetwar N, Rayalu S, 2009, Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 121, pp. 84-89.
- Corona L, Hernández M, Campos E, Asomoza M, Lara V, Rojas F, 2009, Síntesis, área externa y evaluación de la microporosidad en una zeolita tipo A (LTA) intercambiada con sales químicas inorgánicas, Posgrado en Ciencias Ambientales, Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, México, (x).
- Corona O, 2009, Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros: I. microporosidad y superficie externa. *Material (Rio J.)*, vol. 14, pp. 918-931. Disponible: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762009000300004&script=sci_arttext
- Covarrubias C, García R, Arriagada R, Yanéz J, Garland M, 2009, Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 88(1-3), pp. 220-231.
- Environmental Protection Agency, EPA 2007, Recent Climate Change: Atmosphere Changes. Climate Change Science Program, United States Environmental Protection Agency. Disponible: <https://www.epa.ie/pubs/reports/other/corporate/olg/The%20EPA%20and%20Climate%20Change.pdf>
- Gómez D, 2008, Modificación de actividad en boca de poro de sistemas Zeolíticos conocidos tipo MFI, Trabajo Especial de Grado (Lic. Química), Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.
- Howard H, 2001, What Future for Carbon Capture and Sequestration, *Environmental Science & Technology*, vol. 35(7), pp. 148A-153A.
- Jaimes M, 2000, Síntesis de zeolitas LTA y FAU, partiendo de caolines nacionales, Trabajo Especial de Grado (Lic. Química), Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, pp. 1-5, 37-51.
- Justice J, 2005, Evaluation of metakaolins for use as supplementary cementitious materials, In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology April.
- Konan K, Peyratout C, Smith A, Bonnet J, Rossignol S, Oyetola S, 2009, Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 339(1), pp. 103-109.
- Lee H, Kim Y, Kweo O, Kim I, 2007, Structural and morphological transformation of NaX zeolite crystals at high temperature, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. (27), pp. 561-564.
- Mejía J, Bolaños J, Rodríguez J, 2013, Uso de la espectroscopia IR para estudiar la transformación térmica que experimenta una arcilla caolinítica, *Revista EIA*, ISSN 1794-1239, Escuela de Ingeniería Antioquia Medellín, Colombia. Diciembre, N° 18, pp. 91-103.
- Niñez S, 2001, Caracterización de la acidez tipo Lewis en la zeolita H-Y por termogravimetría de alta resolución, Tesis de Maestra en Ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F. Septiembre.
- Núñez Y, 2009, Estudio de la zeolita natural del tipo clinoptilona activada y no activada y su actividad en la deshidratación de alcoholes, Trabajo Especial de Grado (Lic. Química), Universidad de Oriente, Cumana, pp. 32-34.
- Petit Y, Rondón W, 2013, Linde type a zeolite and type Y Faujasite as a solid-phase for lead, cadmium, nickel and cobalt preconcentration and determination using a flow injection system coupled to flame atomic absorption spectrometry, *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 4(8), pp. 387-397.
- Rodríguez E, Mejía R, Bernal S, Gordillo M, 2009, Efecto de los módulos SiO₂/Al₂O₃ y Na₂O/SiO₂ en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaolín, *Revista Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia*, UdeA, No 49. pp. 30-40.
- Sarbak Z, 1993, Structural and thermal characterization of zeolite type X modified by successive ion exchange with cobalt and manganese cations, *Crystal Research and Technology*, vol. 28(7), pp. 979-987.
- Serafrín F, 1989, *Química Teórica*, Editado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, vol. III, pp. 301.

Shigemoto N, Sugiyama S, Hayashi H, Miyaura K, 1995, Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS, Journal of Materials Science, vol. 30(22), pp. 5777-5783.

Siporin S, McClaine B, Davis R, 2003, Adsorption of N₂ and CO₂ on zeolite X exchanged with potassium, barium, or lanthanum, Langmuir, vol. 19(11), pp. 4707-4713.

The Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, 2001. Climate change 2001: The scientific basis. Contribution of working Group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC. Disponible: <https://www.ipcc.ch/working-group/wg1/>

Torres J, Mejías R, Castelló R, Vizcayno C, 2011, Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción del metacaolín, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, vol. 31(1), pp. 35-43.

Tzimas E, 2003, Controlling Carbon Emissions: The Option of carbon sequestration, European Commission.

Martínez J, 2014, Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. Fragmento del artículo "Adsorción e intercambio iónico en zeolitas". Universidad de Alicante, <http://publicaciones.ua.es/publica/Detalles.aspx?fndCod=LI9788479087227&idet=621>

Zhao Z, Cui X, Ma J, Li R, 2007, Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents, International Journal of Greenhouse Gas Control, vol. 1(3), pp. 355-359.

Sharol Anilay Goffin Medina: *Magister scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, PiQA-ULA. Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, ULA.*

Lugo González, Claudio Antonio: *Doctor en Química Aplicada, Mención Estudio de Materiales, 2017, PiQA-ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: claudiolugo@ula.ve*

Rodríguez Sulbarán, Pedro José: *Doctor en Química Aplicada, Mención Estudio de Materiales, 2016, PiQA-ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: pedrojrs@ula.ve*

Villaruel Marlin: *Magister Scientiae en Química Aplicada, Mención Estudio de Materiales, 2014, Universidad de los Andes. Investigador, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: marlinvillaruel@ula.ve*

Imbert, Fredy Emilio: *Post-Doctorado en Química, 1993, Université de Poitiers, Francia. Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: freddy.imbert@gmail.com*

Del Castillo, Héctor: *Doctor en Química; Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes miembro del Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: delcasti@ula.ve*

Análisis experimental de eficiencia en un motor cohete de combustible sólido

Lacruz, Leonardo^{1,2,3*}; Parco, María^{1,2,3}; Santos, Rafael⁴; Torres, Carlos⁴; Pérez, José F³; Benítez, Pedro⁵; Ferreira, John^{1,2,3}; Marcano, Vicente^{1,2}; Serrano, Carlos²; Landaeta, Andrew²; Parada, Enrique²

¹Comisión Rectoral para el Programa de Ciencias Espaciales, Universidad de Los Andes.

²Grupo de Ciencias Atmosféricas y del Espacio, Universidad de Los Andes.

³Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.

⁴Departamento de Ciencias Térmicas, Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad de Los Andes.

⁵Departamento de Botánica y Ciencias Básicas, Facultad Ciencias Forestales y Ambientales, Universidad de Los Andes.

leonardolacruz@ula.ve

Resumen

El presente trabajo es un estudio experimental de la eficiencia de la combustión en un motor cohete de combustible sólido, perteneciente al programa de ciencias espaciales de la Universidad de Los Andes. El objetivo principal fue la evaluación de la combustión en el motor ULA 1A, el cual utiliza granos de combustible sólido compuesto, del tipo tubular. Los granos están compuestos por Nitrato de Potasio como oxidante, y Sacarosa como combustible, en relación de masa 65/35. Se emplearon tres granos con la misma configuración geométrica y composición química, con una variación de masa entre ellos, llevándose a cabo tres pruebas en estática para adquirir los datos de presión, siendo estos posteriormente filtrados con el método Savitzky-Golay, obteniéndose de esta manera las curvas presión versus tiempo, las cuales se emplearon para calcular la velocidad característica, haciendo uso del criterio de combustión cuasi-estática. Finalmente, los valores de la velocidad característica calculados se compararon con el valor ideal para este tipo de combustible que se encuentra en trabajos similares, obteniéndose así la eficiencia de la combustión, también se pudo observar la relación entre las fluctuaciones de la presión interna y la eficiencia de la combustión.

ISBN: 978-980-11-1858-9



9 789801 118589

1 Introducción

Desde el año 2006, en la Universidad de Los Andes (ULA), se llevan a cabo investigaciones en el campo de la cohetaría, enmarcadas en el programa de ciencias espaciales de la ULA, más específicamente enfocadas en el diseño y en la construcción de los cohetes sonda serie ULA, obteniéndose excelentes resultados en las pruebas de rendimiento aerodinámico, que incluyó el lanzamiento de 14 cohetes sonda, que alcanzaron la estratósfera (Marcano y col., 2009). Para mejorar el desempeño de los cohetes sonda es necesario realizar estudios específicos de la cámara de combustión que permitan cuantificar la eficiencia de los motores (Gudnason, 2010).

El objetivo principal de este trabajo fue evaluar la eficiencia del motor del cohete ULA 1A, basado en datos experimentales de presión interna, que fueron filtrados con el método Savitzky-Golay de segundo orden, haciendo uso del programa MATLAB obteniéndose de esta manera la curva presión interna versus tiempo (P-t), empleada para calcular la velocidad característica de combustión (C^*) en el rango cuasi-estático de la curva P-t, el cual es un parámetro relacionado directamente con la eficiencia de la combustión (Dahalan y col., 2004).

En este estudio se emplearon tres granos de combustible sólido manufacturados en laboratorios de programa de Ciencias Espaciales de la ULA, llevándose a cabo tres pruebas en estática con la misma configuración geométrica de los granos y con la misma composición pero con diferencias de masa, haciendo uso de un banco de pruebas en estática vertical. Para adquirir los datos de presión se utilizó un transductor piezoeléctrico conectado a una tarjeta de amplificación de datos marca National Instruments, y ésta a una computadora.

Los valores de eficiencia obtenidos revelan que se pueden hacer mejoras en el diseño del motor objeto de estudio, ya que la eficiencia se puede elevar de acuerdo a estudios similares, también se pudo observar que a mayor presencia de fluctuaciones de la presión interna se ve disminuida en gran medida la eficiencia de la combustión (Lacruz y col., 2015).

2 Metodología.

2.1 Cámara de combustión.

Para la realización del presente trabajo se utilizó una cámara de combustión con las mismas características del motor utilizado por el cohete sonda ULA 1A (Marcano y col., 2009), la cual se puede apreciar en la figura 1, fabricado a partir de un tubo mecánico sin costurade acero AISI 1020, adquirida a la empresa FERRUM ACEROS C.A., a la cual se acopla mediante una rosca la tobera y la culata, fabricadas ambas en acero AISI 1045. En la figura 2 se muestra un diagrama general que ilustra la ubicación de estas piezas.

En el extremo opuesto a la tobera, se acopla mediante rosca la culata de la cámara de combustión, la cual tiene las siguientes características: fabricada en acero (AISI 1045), diámetro externo 67 mm, altura 56,5 mm, rosca milimétrica paso 3, en la figura 3 se pueden observar detalles de la misma. En el

centro de la culata del motor se dispone un orificio roscado para colocar el iniciador de la combustión, el cual es alimentado y controlado por medio de una fuente de 14 VAC.

Además del iniciador, en una línea diametral se perforaron dos tomas roscadas opuestas entre ellas, cuya función es acoplar el transductor de presión y un termopar tipo K.



Fig 1. Cámara de combustión para combustible sólido basada en cohete sonda ULA 1A.

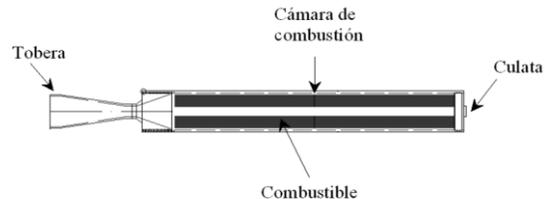


Fig 2. Diagrama general de un motor cohete de combustible sólido.

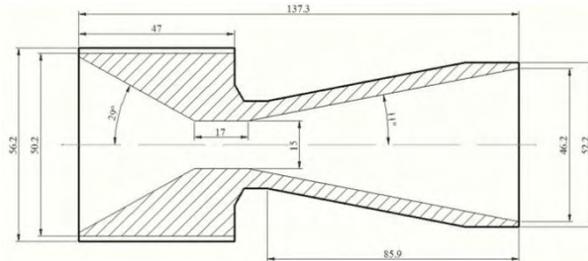


Fig. 3. Plano tobera utilizada en el presente trabajo. Dimensiones en mm.

2.2 Combustible sólido.

El combustible se preparó utilizado como agente oxidante Nitrato de Potasio (KNO_3) de 99,3 % de pureza, triturándolo hasta obtener un tamaño de partícula promedio $\leq 100 \mu m$. Como combustible se utilizó sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), pulverizada de 99% de pureza. Oxidante y combustible (O/C), se mezclaron en una proporción 65/35, la cual es la proporción óptima según la bibliografía especializada (Dahalan y col., 2004), luego se homogeneizaron con una máquina de tambores excéntricos durante 120 min. Después de homogeneizada la mezcla se sometió a calentamiento, utilizando un recipiente de acero inoxidable y una plancha de calentamiento, hasta alcanzar aproximadamente $180^\circ C$ y obteniendo de esta manera un fluido espeso color dorado.

Paso seguido el fluido se vierte en moldes previamente

preparados, obteniendo un grano de combustible con las siguientes características promedio: masa 368 g, diámetro externo 62 mm, diámetro interno 17 mm y longitud 100 mm.

Luego de desmoldar los cartuchos se conservaron en un desecador al vacío, con la finalidad de preservarlos de la humedad hasta el momento de su utilización. En las tres pruebas se utilizó la misma formulación del combustible.

2.3 Iniciador.

El iniciador de la combustión consiste en un elemento roscado, a través del cual pasan los cables de alimentación procedentes de una fuente de 14 VAC, que a su vez están conectados a un alambre resistivo encapsulado en un cilindro aislante eléctrico, dentro del cual se coloca una mezcla compuesta por pólvora negra, KNO_3 y $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

2.4 Sensores de presión y temperatura.

Para medir la presión interna en la cámara de combustión se utilizó un transductor piezoeléctrico marca Omega, modelo PX303-5KG5V con un tiempo de respuesta de 1 ms y 5 kpsi de fondo de escala, protegido con una interfaz de aceite, según las recomendaciones de bibliografía especializada en esta área (NASA, 1971). Para medir la temperatura en la culata se utilizó un termopar tipo K, con el parmetálico expuesto y en contacto con los gases, con una velocidad de respuesta ≥ 1 ms. El transductor de presión y el termopar se conectaron al sistema de adquisición de datos. En la figura 4 podemos observar la disposición del transductor de presión y el termopar colocados en la culata del motor.



Fig. 4. Transductor de presión, termopar e iniciador dispuestos en la culata del motor. (Lacruz y col., 2015).

2.5 Sistema de adquisición de datos.

El termopar tipo K se conectó a una tarjeta de amplificación de señal, la cual está basada en el circuito normalizado para los amplificadores AD595 (AnalogDevice 1999), éste es un amplificador diferencial especializado para este tipo de termopar, el cual solo amplifica la señal principal proveniente del sensor y no el ruido asociado a fuentes externas, ya que por ser diferencial anula el ruido. Dicha tarjeta se fabricó y se probó con la colaboración de los laboratorios de instrumentación científica y de electrónica de la Facultad de Ciencias de la Uni-

versidad de Los Andes, utilizando software especializado para el diseño del circuito.

Con el fin de reducir el ruido causado por fuentes electromagnéticas externas al sistema de adquisición de datos, se colocó el computador en la base del banco de pruebas con una cubierta protectora, con el fin de evitar cableados de gran longitud que pudiesen actuar como antenas.

Otra medida tomada en cuenta para minimizar el ruido externo fue el aterramiento de la estructura del banco de pruebas. Este procedimiento se realiza de acuerdo a lo reportado por Fry (2002). El sistema de adquisición de datos fue probado en las mismas condiciones en las que se llevaron a cabo las pruebas de combustión, con el objetivo de verificar su correcto funcionamiento.

La velocidad de adquisición de datos se estableció en 500 muestras por segundo, esta velocidad es la más conveniente para no saturar el transductor de presión utilizado, cuya velocidad máxima de adquisición es de 1000 muestras por segundo, esta se puede configurar en la ventana de diálogo de Labview, contando también con posibilidad de establecer una cuenta regresiva para la inicialización del programa de adquisición de datos, lo cual permite al personal involucrado en las pruebas su resguardo y la estabilización del programa antes de la adquisición de datos durante el proceso de combustión.

2.6 Banco de pruebas

El banco de pruebas consiste en una estructura de acero de 190 cm de altura, 90 cm de ancho, 25 cm de profundidad, con unas bases de 70 cm de profundidad, el motor es colocado verticalmente, apoyando su tapa o culata sobre la cabeza del pistón el cual es parte de un sistema hidráulico que permite ubicar el motor de manera conveniente para la colocación de los sensores, cuenta además con una guía en la parte superior del banco, cuya función es estabilizar y permitir el deslizamiento del motor durante las pruebas. La tobera se ubica en la parte superior del banco, lo cual permite el libre escape de los gases de combustión.

2.7 Pruebas en estática

Para ejecutar las pruebas en estática se elaboró un instructivo de seguridad, a fin de garantizar la integridad del personal y las instalaciones antes, durante y después de las pruebas de quemado, de igual manera se prepararon listas de chequeo para garantizar el éxito en todos los procesos involucrados en la preparación y ensamblaje del motor para la prueba de combustión.

El día previo a cada prueba se llevó a cabo a través de dichas listas de chequeo el despliegue y ordenamiento de herramientas, consumibles, disposición de elementos mecánicos, electrónicos y eléctricos en cada estación de trabajo dispuesta para ejecutar las pruebas de combustión, así como también para la instalación del banco de pruebas y el chequeo del sistema de adquisición de datos. En cada prueba se procedió al ensamblaje del motor, siguiendo las listas de chequeo, colocando todos los elementos mecánicos y eléctricos necesarios,

incluyendo los granos de combustible sólido.

Previo a la ignición de combustible se lleva a cabo una prueba de verificación del sistema de adquisición de datos en el sitio, con todos los sensores conectados al motor, para confirmar la ausencia de ruidos y la correcta conexión de todos los elementos.

2.8 Tratamiento de datos experimentales

Los datos obtenidos se almacenaron en hojas de cálculo, los cuales se importaron desde el software MATLAB, con el fin de depurarlos utilizando filtros basados en métodos numéricos (Culick 2000), específicamente el método de Savitzky-Golay de segundo orden, con el cual se busca eliminar los ruidos generados por fuentes externas al fenómeno (Fry 2002). Una vez filtrados los datos se utilizaron para construir la curva $P-t$, con el fin de analizar la eficiencia de la combustión.

3 Resultados.

En la primera prueba en estática se obtuvieron lecturas de presión de variaciones significativas, tanto en el rango entre 0 y 0.5 s, así como también entre 3.2 y 3.7 s, como se puede observar en la figura 5. Para esta prueba el rango de combustión cuasi-estática se encuentra entre 0,542 y 3,342 s.

Para la segunda prueba en estática se obtuvieron lecturas de presión de variaciones de gran amplitud durante toda la prueba (fig. 6). Para esta prueba el rango de combustión cuasi-estática se encuentra entre 0,434 y 2,598 s.

Finalmente, en la tercera prueba en estática, se obtuvieron lecturas de presión de variaciones significativas en el rango entre 0.5 y 2 s, como se puede observar en la figura 7. Para esta prueba el rango de combustión cuasi-estática se encuentra entre 0,586 y 2,654 s.

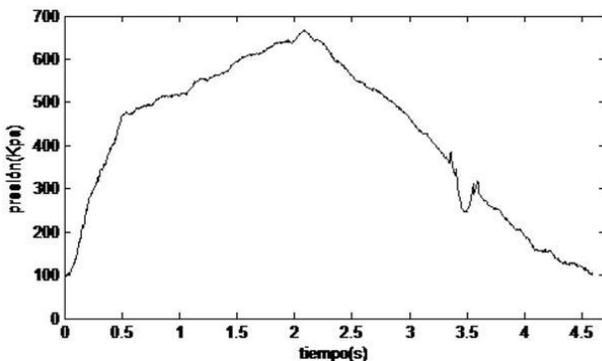


Fig. 5. Curva experimental presión versus tiempo prueba número uno (Lacruz y col., 2015).

La velocidad característica para las tres pruebas calculadas con las ecuaciones 1 (Sutton 2001).

$$C^* = \frac{A_g}{m_{tp}} \int_{t_o}^{t_o+t_b} P \cdot dt \quad (1)$$

Donde A_g es el área de garganta de la tobera, m_p es la masa total de propelente, t_o y $(t_o + t_b)$ son respectivamente el inicio y la finalización del rango de combustión cuasi estática, y $\int_{t_o}^{t_o+t_b} P \cdot dt$ es el área bajo la curva $P-t$ en el rango de combustión cuasi-estable.

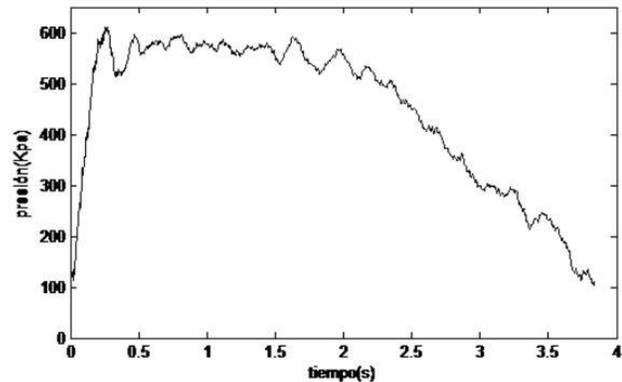


Fig. 6. Curva experimental presión versus tiempo prueba número dos (Lacruz y col., 2015).

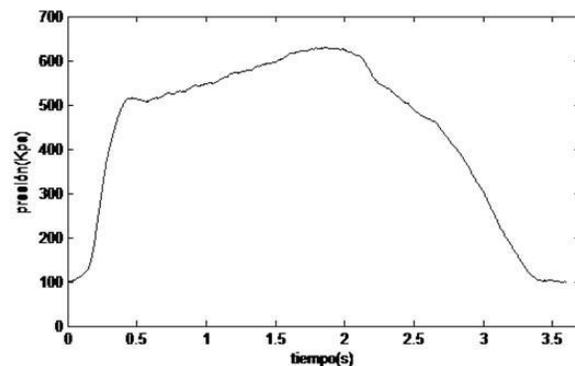


Fig. 7. Curva experimental presión versus tiempo prueba número tres (Lacruz y col., 2015).

La eficiencia de la combustión se obtuvo mediante la relación entre la velocidad característica estimada a partir de la curva $P-t$ y la velocidad característica teórica o ideal (C_{ideal}^*). Para la mezcla de Nitrato de Potasio gradoreactivo con Sacarosa en una relación de peso 65/35 la velocidad característica ideal es 918,35 m/s (Dahalam 2004), con la cual se calculó la eficiencia de la combustión utilizando la ecuación 2

$$\eta = \frac{C^*}{C_{ideal}^*} \quad (2)$$

Los resultados de velocidad característica y la eficiencia de la combustión para las tres pruebas se resumen en la tabla I.

Tabla I. Parámetros para calcular la velocidad característica de la combustión a partir de la ecuación 1 y eficiencia de combustión a partir de la ecuación 2 (Lacruz y col., 2015)

prueba	$t_o(s)$	$t_o + t_b (s)$	$M_p (gr)$	$C^*(m/s)$	$\eta(\%)$
1	0,542	3,342	388,4	893,8	97,3
2	0,434	2,598	375,6	714,8	77,8
3	0,586	2,654	340	779,8	84,9

4 Análisis de los resultados.

Como se puede observar en la tabla I, no se encontró una correspondencia entre la masa de combustible y la velocidad característica, por lo que se podría decir que la velocidad característica podría estar influenciada por otras variables que hacen que la combustión disminuya su eficiencia.

La primera prueba, en la cual se dispuso la mayor masa de propelente, fue más eficiente que la segunda y la tercera prueba. La prueba número dos, además de constituir la de menor eficiencia en la combustión, presentó el mayor nivel de amplitud en las oscilaciones de presión, como se observa en la curva P-t de la figura 6, por lo cual, las otras variables que influyen sobre la eficiencia de la combustión pueden estar relacionadas principalmente con el flujo de gases y el volumen efectivo de combustible, de las cuales se retroalimentaría el proceso de combustión y las oscilaciones de presión que se producen (Cullick 2010). La tercera prueba, a pesar de disponer de menor masa que las demás, fue más eficiente que la segunda, además presentó menos oscilaciones de presión, tal como se observa en la figura 7.

Las curvas P-t de las pruebas 1 y 3 presentan un comportamiento similar a las curvas Empuje versus tiempo obtenidas por Nazri y colaboradores, esta comparación se puede realizar debido a la relación lineal entre el empuje y la presión interna (Sutton y col., 2001).

5 Conclusiones.

Las tres pruebas llevadas a cabo con el motor ULA 1A, muestran que existen deficiencias en el proceso de combustión del propelente. La prueba más eficiente fue la número uno, que alcanzó un 97%, indicando un alto aprovechamiento de la energía contenida en el combustible, debido principalmente a que este cartucho ocupó la totalidad del volumen disponible en la cámara de combustión, lo cual evitará la formación de turbulencia en el flujo de gases durante su paso hacia la tobera.

La prueba número dos, demuestra la gran influencia de las oscilaciones de presión en el proceso de combustión, como se pudo observar, la prueba dos a pesar de poseer mayor masa que la prueba tres fue menos eficiente, debido a las fluctuaciones de gran amplitud que se observan durante todo el proceso de combustión presente en dicha prueba.

Los resultados obtenidos representan un aporte importante para el mejoramiento en el diseño y desarrollo de los motores para los siguientes cohetes sonda serie ULA, se podría hacer un análisis del coeficiente de descarga de la tobera para evaluar su eficiencia.

Para estudios posteriores se recomienda medir de manera simultánea la presión interna de la cámara de combustión y el empuje entregado por el motor, de esta manera, se puede tener un valor más preciso de la eficiencia de la combustión y los valores de frecuencia de las oscilaciones registradas, así como también, se podrían calcular otras variables con las cuales se podría describir mejor el desempeño del motor.

Referencias

- Analog devices, 1999, ad594/ad595 data sheet, disponible en: www.me.psu.edu/rahn/me462/ad594_5_c.pdf (consulta del 15/07/2014).
- Cullick F, 2000, combustion instabilities: mating dance of chemical, combustion, and combustor dynamics, aiaa-2000-3178, Propulsion conference and exhibit.
- General purpose 5 or 10 vdc output pressure sensors px303, technical specifications, disponible en formato pdf en la dirección electrónica: www.omega.com/pressure/pdf/px303.pdf
- George Sutton, Oscar biblarz. 2001, Rocket propulsion elements. séptima edición, john wiley & sons, inc.
- Lacruz leonardo, Parco María, Santos Rafael, Torres Carlos, Pérez José F, Benítez Pedro, Ferreira John, Marcano Vicente, Serrano Carlos, Landaeta Andrew, Parada Enrique, 2015, Análisis experimental de la eficiencia en un motor de combustible sólido para cohete sonda. universidad, ciencia y tecnología, 19 (74), pp 4 – 12.
- Marcano Vicente, Benítez Pedro, La Rosa Carlos, La Cruz Leonardo, Parco María Alejandra, Ferreira John, Andressen Rigoberto, Serra Valls Alberto, Peñaloza Marcos, Rodríguez Lester, Cárdenas Julio Emerio, Miniti Vicente, Rojas Juan José, 2009, Progresos alcanzados en el proyecto universitario cohete sonda ula, universidad, ciencia y tecnología, 13 (53), pp 305-316.
- Mar gudnason M, 2010, Characterization of potassium nitrate - sugar alcohol based solid rocket propellants, bachelor thesis, technical university of denmark.
- Mohammad nazrimohd, Wan khairuddin Wan Ali, Mdni-zamdahalan, 2004, Development of solid rocket propulsion system at utm. *jurnal mekanikal*. Vol 18, pp 111-121.
- Nasa space vehicle design criteria (nasa sp-8041), 1971. captive-fired testing of solid rocket motors.
- Nizam bin dahalan, Mohammad nazrimohd, Wan khairuddin wan Ali, Rizalmanmamat, Mohdshaifulazman, 2004, Prestaciones del nitrato de potasio para la propulsión de motores de cohetes. Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad tecnológica de Malasia.
- Prahaladn. Tengli, CS, Ramesh K, Viswanathan, Saravanan. 2012, Frequency analysis of instability observed in a large segmented solid rocket motor. *indian j. sci. res.* 3(1), pp 65-71.
- Fry RS, 2002, Solid propellant subscale burning rate analysis

methods for u.s. and selected nato facilities, Chemical propulsion information agency.

Agradecimientos

A la comisión rectoral para el programa de ciencias espaciales de la universidad de los andes (ula), al ingeniero Jimmer Ramírez del laboratorio de electrónica, Facultad de Ciencias, ula, a la ingeniera Ilvania Gutiérrez del Labonac-Ula, y al profesor Omar Jordan de la Universidad Nacional Experimental del Tachira por su apoyo para la realización de este trabajo. Este trabajo fue financiado parcialmente por el cdchta-ula a través del proyecto fo-702-10-02-b.

Leonardo lacruz: Msc, investigador proyecto cohete sonda ula, Comisión rectoral programa de cs. Espaciales-gcae, en la ULA, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, edif. CIAE-TELMAG, Mérida 5101, Venezuela, tel/fax 0274-2401424.

María Alejandra Parco: Msc, investigadora proyecto cohete sonda de la Universidad de los Andes < Comisión rectoral programa de cs. Espaciales -gcae, en la ula, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, edif. CIAE-TELMAG, Mérida, Venezuela, tel/fax 0274-2401424. Correo electrónico: parc MARIA@ula.ve.

Rafael Santos Luque: Ph.D. Profesor de la Escuela de Ingeniería Mecánica, Departamento de Ciencias Térmicas, Universidad de los Andes, la hechicera, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, Mérida, Venezuela, tel/fax 0274-2402920, Correo electrónico: rsantos@ula.ve.

Carlos Torres Monzón : Ph.D. Profesor de la Escuela de Ingeniería Mecánica, Departamento de Ciencias Térmicas, Universidad de los Andes, la hechicera, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, Mérida 5101, Venezuela, tel/fax 0274-2402920. Correo electrónico: ctorres@ula.ve.

José Fernando Pérez : Profesor Dpto. Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Coordinador del laic, Facultad de Ciencias, ULA, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, Departamento de Física, Mérida, Venezuela, tel/fax 0274 2401267, Correo electrónico: d.lic.ciens@ula.ve

Pedro Rafael Benítez: Msc, Comisión rectoral programa de cs. Espaciales-Labonac, Facultad de Ciencias Forestales Ambientales Universidad de los Andes, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, edif. CIAE-TELMAG, Mérida, Venezuela, tel/fax 0274-2401424. Correo electrónico: prbe@ula.ve

John Ferreira: Ph.D: Profesor Dpto. Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, investigador proyecto cohete sonda ula, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, edif. CIAE-TELMAG, Mérida 5101, Venezuela, tel/fax 0274-2401424. Correo electrónico: fjohn@ula.ve.

Vicente Marcano : Profesor, biólogo aeroespacial, Coordinador proyecto cohete sonda Universidad de Los Andes, Comisión rectoral programa de cs. Espaciales -gcae, en la ula, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, edif. CIAE-TELMAG, Mérida, Venezuela,, tel/fax 0274-2401424. Correo electrónico: marcvin@ula.ve.

Carlos Serrano: Ingeniero Mecánico, Proyecto cohete sonda, Universidad de los Andes, Grupo de Ciencias atmosféricas y del espacio, la Hechicera, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, edif. CIAE-TELMAG, Mérida, Venezuela, tel/fax 0274-2401424. Correo electrónico: cceessrr@hotmail.com.

Landaeta Andrew: estudiante de la Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad de los Andes, Proyecto cohete sonda, Universidad de los Andes, Grupo de Ciencias atmosféricas y del espacio, la Hechicera, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, edif. CIAE-TELMAG, Mérida, Venezuela, tel/fax 0274-2401424. Correo electrónico: rsantos@ula.ve.

Parada Enrique: estudiante de la Escuela de Ingeniería de Sistemas, Universidad de los Andes, Proyecto cohete sonda, Universidad de los Andes, Grupo de Ciencias atmosféricas y del espacio, la Hechicera, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, edif. CIAE-TELMAG, Mérida, Venezuela, tel/fax 0274-2401424. Correo electrónico: eparada@ula.ve

SELLO EDITORIAL
PUBLICACIONES
VICERRECTORADO
ACADÉMICO

- *Presidenta*
Patricia Rosenzweig Levy
- *Coordinador*
Ricardo R. Contreras
- *Consejo editorial*
Ricardo R. Contreras
María Teresa Celis
Jesús A. Osuna C.
Alix Madrid
Rafael Solórzano
Marlene Bauste

UNIDAD OPERATIVA

- *Supervisora de procesos técnicos*
Yelliza García
- *Asesor editorial*
Freddy Parra Jahn
- *Asistente*
Yoly Torres
- *Asistente técnico*
Liliam Torres

Colección

Textos Universitarios
Sello Editorial Publicaciones
Vicerrectorado Académico

Avances y retos de la ciencia y la ingeniería

Primera edición digital, 2011

© Universidad de Los Andes
Vicerrectorado Académico
con el financiamiento de la
Comisión de Desarrollo del
Pregrado (CODEPRE) y la
Pontificia Universidad del
Ecuador, Sede Ibarra

© Editores Académicos:
Patricia Rosenzweig Levy
(Editora general)
María Teresa Celis
(Coordinadora de la edición)
Nayive Jaramillo
Franklin Rivas

Hecho el depósito de ley
Depósito Legal:
ME2016000123
ISBN: 978-980-11-1858-9
ISBN: 978-980-11-1861-9

Corrección de texto

María Teresa Celis

Concepto de colección

Katalin Alava

Diseño y diagramación

María Teresa Celis

Javier C. Rodríguez

Diseño de portada

Carlos A. Saavedra

Fotografía de portada:

Nadia Sánchez

(Oficina de Relaciones
Interinstitucionales, Facultad de
Ingeniería)

Prohibida la reproducción
total o parcial de esta obra
sin la autorización escrita
de los autores y el editor.

Universidad de Los Andes
Av. 3 Independencia
Edificio Central del Rectorado
Mérida, Venezuela
publicacionesva@ula.ve
publicacionesva@gmail.com
<http://www2.ula.ve/publicacionesacademicas>

Editado en la República
Bolivariana de Venezuela

Los trabajos publicados en
esta colección han sido
rigurosamente seleccionados y
arbitrados por especialistas en
las diferentes disciplinas.

comitécientífico

Comité científico

María Teresa Celis (coordinadora)
Alix Moncada
Ana Forgiarini
Beatriz Sandia
Carlos Quintero
Diana Páez
Domingo Hernández
Edison Iglesias
Francisco Bongiorno
Francisco León
Franklin Rivas
Grellys Sosa
Iñaki Aguirre
Jean Dolhoste
Jorge Calderón
José Gregorio Delgado
Juan Carlos López
Leandro León
Leira Chacón
Jhonny Bullon
Magdiel Ablan
Manuel Jáuregui
Marisol Dávila
Mary Vergara
Miguel Díaz
Miguel Ríos
Miriam Villarreal
Nayive Jaramillo Santana
Norly Belandria
Sebastián Provenzano
Silvia Calderón
Victor Guedez
Yhon García

