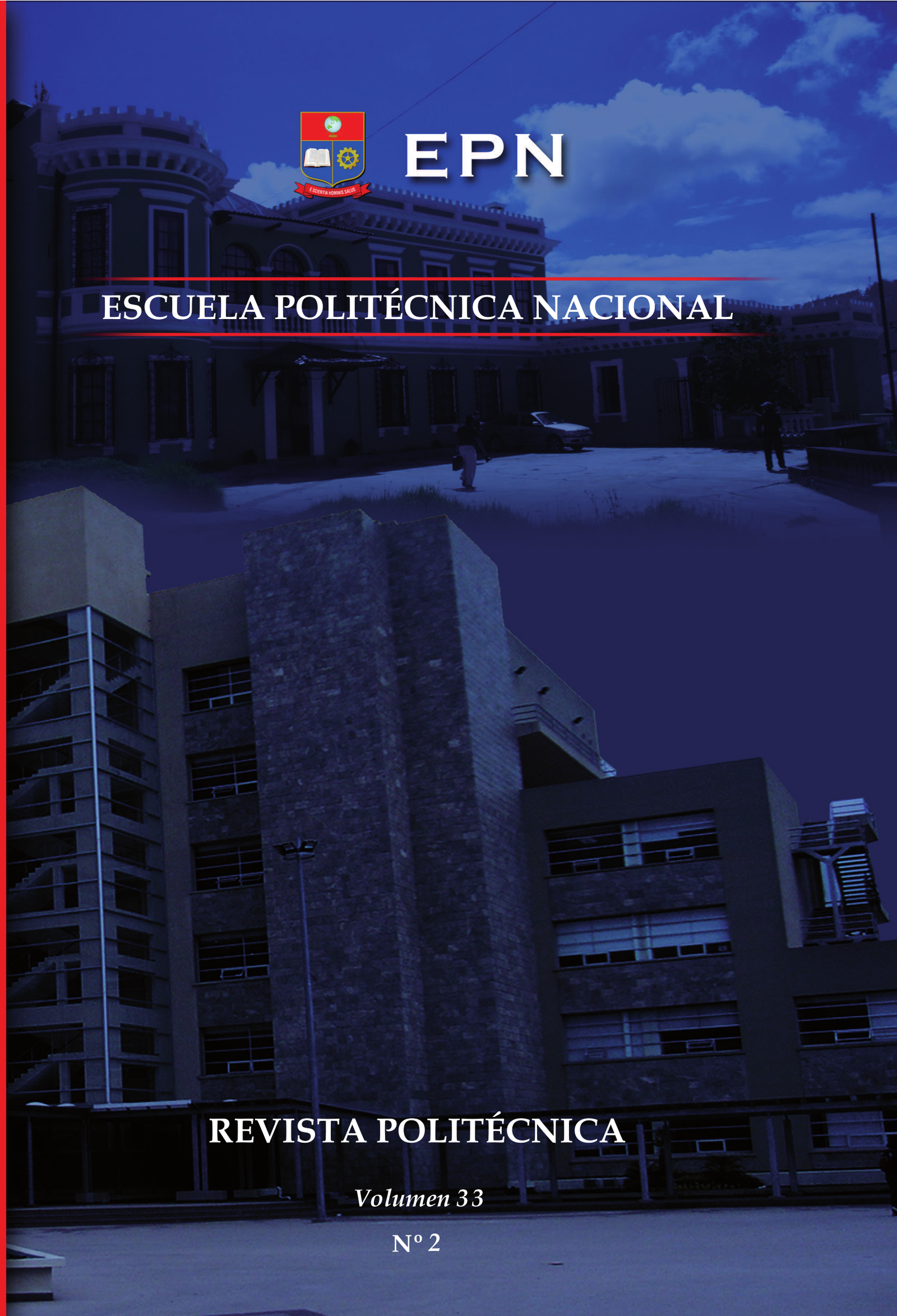


EPN

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

REVISTA POLITÉCNICA

Volumen 33

Nº 2

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

REVISTA POLITÉCNICA

VOLUMEN 33 - NÚMERO 2

CAMPUS "JOSÉ RUBEN ORELLANA RICAURTE"
LADRÓN DE GUEVARA OE11-253
www.epn.edu.ec

REVISTA POLITÉCNICA

Volumen 33, Número 2
Enero 2014
ISSN: 1390 - 0129

ESCUELA POLITÉNICA NACIONAL

Rector
Jaime Calderón, MBA

Vicerrector de Investigación y Proyección Social
Alberto Celi, Ph.D.

Vicerrector de Docencia
Tarquino Sánchez, MBA

Editor
Andrés Rosales, Ph.D.

Co Editor - Invitado
Gustavo Scaglia, Ph.D.

Delegado Vicerrector de Investigación y Proyección Social
Eduardo Ávalos, Ph.D.

CONSEJO EDITORIAL

Enio Da Silveira, Ph.D.
Universidad Católica de Río, Brasil.

Farhang Sefidvash, Ph.D.
Federal University of Rio Grande do Sul, Brasil.

Gabriel Salazar, Ph.D.
Organización Latinoamericana de Energía.

Raymundo Forradelas, Ph.D.
Universidad Nacional del Cuyo, Argentina

Ricardo Carelli, Ph.D.
Universidad Nacional de San Juan, Argentina.

István Mezo, Ph.D.
University of Debrecen, Hungary

Vanderlei Bagnato, Ph.D.
Universidad de Sao Paulo, Brasil.

Rui Pedro Pinto de Carvalho, Ph.D.
University of Coimbra, Portugal.

Oscar Ortiz, Ph.D.
Universidad Nacional de San Juan, Argentina

Vicenzo Vespri, Ph.D.
Università degli studi di Firenze, Italia

Carlos Ávila, Ph.D.
Escuela Politécnica Nacional, Ecuador

Chen Ning, Ph.D.
Universidad de Mineralogía y Tecnología de China, China.

Lina Gómez, Ph.D.
Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

Alex Ruiz Torres, Ph.D.
Universidad de Puerto Rico, Puerto Rico.

Patricia Garcés, Ph.D.
Pontificia Universidad Católica del Ecuador.

Marcos Villacís, Ph.D.
Escuela Politécnica Nacional, Ecuador

José Luis Rueda, Ph.D.
Universität Duisburg-Essen, Alemania

Danilo Chávez, Ph.D.
Escuela Politécnica Nacional, Ecuador

Hugo Arcos, Ph.D.
Corporación Eléctrica del Ecuador CELEC EP

Patricio Burbano, M.Sc.
Escuela Politécnica Nacional, Ecuador

Cristina Acuña, M.Sc.
Escuela Politécnica Nacional, Ecuador

Yadira Boada, M.Sc.
Universidad Politécnica de Valencia

COLABORADORES

Christian Hurtado
Vanessa San Martín
Iliana Carrera
Diana Barreno
Nicolas Magne
Marcia Acosta

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
Campus "José Ruben Orellana" Ladrón de Guevara E11 - 253
Quito – Ecuador

CONTENIDO

1
Ladino A., Silvia A. y Chamorro V.
Estudio del manejo poscosecha del maíz tierno (*Zea mays*L.) procedente del cantón San Miguel de la provincia de Bolívar

12
Villacis W. y Vanderputten H.
Aplicación de Producción Más Limpia al Sector de Embotellado de una Industria Cervecera Ecuatoriana

22
Samaniego E., Ibarz A. y Ruales J.
Efecto de la Irradiación Ultravioleta en la Actividad Enzimática de la Polifenoloxidasa y Peroxidasa y las Propiedades Fisicoquímicas del Jugo de dos Variedades de Naranjilla (*Solanumquitoense*Lam).

28
Cadena F., Quiroz F., Aldás M., Lascano L. y Valle V.
Corrosión Metálica en Ambientes Exteriores e Interiores en las ciudades de Quito y Esmeraldas

33
Molina C. y Espín N.
Obtención de Extractos Enzimáticos con Actividad Ligninolítica y Celulolítica a partir del Crecimiento del Hongo *Lentinusedodes*en Aserrín

40
Vaca M., Izurieta B. y Espín N.
Obtención de Extractos Enzimáticos con Actividad Celulolítica y Ligninolítica a Partir del Hongo *Pleurotusostreatus*404 y 2171 en Rastrojo de Maíz

47
Gómez J.*; Pérez E.*; Salgado F.*; Santos R.
Desarrollo de Modelos Digitales Para la Dosimetría de la Fuente de Cobalto-60 de la Escuela Politécnica Nacional y el Cálculo de la Fluencia Neutrónica en un Reactor Nuclear

58
Mora M., Albuja M. y Proaño O.
Evaluación de la pirólisis térmica de aceite vegetal de desecho en un reactor batch

73
Ricaurte J., de la Torre E., Espinoza C. y Guevara A.
Estudio Comparativo de la Recuperación de Zn de Polvos de Acería por Lixiviación con H2SO4 y HCl, electrodeposición electrolítica y bi-electrolítica

79
Salvatore R.
Optimización del desempeño funcional de los sacos de polipropileno mediante el diseño experimental de Taguchi

88
Ponce S. y Guerrero V.
Propiedades Mecánicas De Compuestos Biodegradables Elaborados A Base De Ácido Poliláctico Reforzados Con Fibras De Abacá

99
Delgado F., Galeas S. y Guerrero V.
Obtención de Materiales Compuestos Híbridos de Matriz Poliéster Reforzada con Fibras de Coco y Vidrio para la Elaboración de Tableros

108
Nascimento A. F. y d´Ávila M. A.
Electrospinning of Nanofiber Composite from Solution of Poly (vinylidene fluoride) / Carbon Nanotube

112
Andrade D., Martin H. yMonzier M
Restricciones y un Posible Modelo Para la Génesis de los Magmasdel Volcán Pululahua (Ecuador)

122
Pacheco D., Andrade D. y Alvarado A.
Estratigrafía Cuaternaria de la Cuenca San Antonio de Pichincha

131
Bustillos J., Le-Pennec J., Samaniego P., Eychenne J., Troncoso L., Ordóñez J. y Gonza T.
Estudio de los depósitos de ceniza del volcán Tunguharahua-2010: Transición del estilo eruptivo

150
Viracucha E. y de la Bastida J.
Sistema Informático para el Procesamiento y Análisis de Señales Sísmicas de Volcanes en el Ecuador.

157
Aguaiza S. y Aldás O.
Formación de Hematita a Partir de Desechos Sólidos Producidos en la Extracción de Oro, Mediante Tratamientos Térmicos

161
Cervantes J. y Andrade J.
Aprendizaje Automático y Modelos de Clasificación. Aplicación en la Calificación Crediticia de los Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales Como Clientes del Banco del Estado

Estudio del manejo poscosecha del maíz tierno (*Zea mays* L.) procedente del cantón San Miguel de la provincia de Bolívar

Ladino A.; Silvia A.; Chamorro V.

Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología DECAB, Quito, Ecuador;
e-mail: eledu_008@hotmail.com; silvia.valencia@epn.edu.ec

Resumen: *Se estudió el efecto de los tratamientos poscosecha, preenfriamiento y atmósfera modificada pasiva (AM), en la calidad de maíz tierno procedente del cantón San Miguel de la Provincia de Bolívar, Ecuador. Las muestras preenfriadas y sin preenfriar fueron empacadas con láminas de polietileno de baja densidad (PEBD) y policloruro de vinilo (PVC) y almacenadas a 4 ºC y 90% de humedad relativa (HR) durante 7, 14 y 21 días, seguidos de 2 días a 20 ºC para simular el tiempo de vida en estante. Se realizaron determinaciones físicas, químicas, fisiológicas, y sensoriales de cada tratamiento. Se determinaron los índices de madurez para lo cual se identificó el cambio de color de los estigmas en las mazorcas, desde la formación de la flor femenina hasta el día de la cosecha, el llenado de los granos y el contenido de sólido solubles totales (SST) en los mismos. La cosecha se realizó a los 168 días después de la siembra, las mazorcas presentaron un diámetro promedio de 6,6 cm y el 75% de las muestras presentaron 100% de marchitez de los estigmas. El contenido máximo de SST fue 10,6 ºBrix. Las mazorcas preenfriadas y sin preenfriar almacenadas durante 21 días a 4 ºC y 90% HR presentaron un patrón de respiración de productos no climatéricos, rango 20 - 38 mg CO_2/kg*h (P > 0,05). El tratamiento EA (preenfriamiento y empacado con PEBD), disminuyó la pérdida del contenido de SST, redujo la pérdida de peso de las mazorcas y se mantuvo la firmeza. La calidad comercial para todos los tratamientos se mantuvo hasta 21 días excepto para el tratamiento EB (preenfriamiento y empacado con PVC). El costo del preenfriamiento y empacado (PEBD) fue de 0,08 USD/kg.*

Palabras clave: *poscosecha, maíz tierno, índices de madurez, hidroenfriamiento, atmósfera modificada pasiva.*

Abstract: *The effect of pre-cooling postharvest treatment and modified atmosphere (MA) on the quality of fresh corn from San Miguel town of the province of Bolivar, Ecuador, was studied. Samples, pre-cool or not, were packed with low-density polyethylene (LDPE) and polyvinyl chloride (PVC) films, and stored at 4 ºC and 90% relative humidity (RH) for 7, 14 and 21 days followed by 2 days at 20 ºC to simulate shelf life. Physical, chemical, physiological and sensory analyses were performed. Maturity index were determined by using the stigmas color changes in the cobs, from the female flower until the harvest day, grain filling, and total soluble solids content (SST). Cobs were harvest after 168 days of sowing, cob´s average diameter was 6.6 cm and 75% of the samples showed wilted stigmas. The highest SST content was 10.6 ºBrix. All samples, pre-cool or not, stored 21 days at 4 ºC and 90% RH, showed a non-climateric respiration pattern, range 20 – 38 mg CO_2/kg*h (P >0.05). EA treatment (pre-cooled and packed samples with LDPE) applied to cobs reduced both, SST loss and weight loss, and maintained firmness. The concentration of CO_2 inside the packages was around 5 - 6%. None of the treated samples presented off-flavor. Commercial quality of treated samples was maintained during 21days, except for EB sample (pre-cooled and packed samples with PVC). Pre-cooling and packing cost (LDPE) was 0.08 USD/kg.*

Keywords*: postharvest, fresh corn, maturity index, hydrocooling, passive modified atmosphere*

1. INTRODUCCION

El maíz (*Zea mays* L.) ocupa, a nivel mundial, el tercer lugar en producción después del trigo y el arroz [14; 17]. Este cultivo se siembra para el consumo en fresco, para la industria de alimentos, como forraje para consumo animal, y actualmente se utiliza para la producción de biocombustibles [3; 10].

En el Ecuador el cultivo de maíz tierno suave (choclo) presenta una superficie de siembra de 53 393 ha, con una producción de 53 725 t. En la Provincia de Bolívar, este cultivo es uno de los de mayor importancia comparado con los cultivos de papa y trigo [5]. El maíz tierno es un producto altamente perecible que presenta una elevada tasa de respiración, por lo que es necesario aplicar diferentes tecnologías poscosecha para reducir el deterioro de la calidad [15]. El inadecuado manejo poscosecha de los

productos hortofrutícolas reduce la calidad y disminuye el tiempo de útil de los mismos [6].

El preenfriamiento y la atmósfera modificada pasiva, conjuntamente con el almacenamiento a temperatura y humedad relativa (HR) controladas son algunas de las alternativas utilizadas para extender la vida útil de los productos [7]. El preenfriamiento es el proceso en el cual se reduce rápidamente la temperatura de los productos hortofrutícolas (calor de campo) luego de la cosecha [16]. El preenfriamiento de un producto hortofrutícola se realiza previo a un procesamiento industrial, almacenamiento o transporte refrigerado [6]. La atmósfera modificada pasiva se produce por la disminución de oxígeno (O_2) y la acumulación de dióxido de carbono (CO_2) como resultado de la respiración de los productos, y la permeabilidad del material de empaque (película plástica). La concentración de la atmósfera en el interior del empaque depende del producto, de las características de las películas y de la temperatura de almacenamiento [7]. El objetivo de esta investigación fue estudiar el efecto de los tratamientos hidroenfriamiento y almacenamiento con dos tipos de empaque en la calidad del maíz tierno (*Zea mays* L.) de la variedad INIAP-111 (Guagal mejorado), procedente del cantón San Miguel de la Provincia de Bolívar, Ecuador, almacenado a temperatura y humedad relativa controladas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de la materia prima

Se utilizó maíz tierno de la variedad INIAP-111 (Guagal mejorado) en etapa de madurez lechosa. Para la caracterización física y química y para el estudio de la fisiología poscosecha se utilizó maíz tierno cosechado en el mes de noviembre del 2010, en el sector de Rumipamba del cantón San Miguel de la provincia de Bolívar.

Las mazorcas fueron cosechadas, seleccionadas, empacadas en sacos de polipropileno y transportadas, en un camión con cubierta para evitar el calentamiento de las mazorcas, a la Planta Piloto del Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología de la Escuela Politécnica Nacional en Quito (tiempo aproximado 5 h) y se mantuvieron a temperatura ambiente (alrededor de 13 ºC) durante la noche hasta su procesamiento al día siguiente (tiempo aproximado 17 horas). Se utilizaron 13 sacos de maíz tierno (60 mazorcas/saco y 37,2 kg/saco aproximadamente).

En las mazorcas se eliminaron las brácteas, y se realizó un corte transversal en el pedúnculo, a un centímetro desde la base de la mazorca, el cuál fue utilizado como reserva de nutrientes de la mazorca, Luego, las mazorcas se colocaron en mallas plásticas, para facilitar la aplicación de los tratamientos, se preenfriaron y se colocaron en gavetas plásticas. El exceso de agua se eliminó con un soplador de aire (Marca Electro Mecano, modelo 5075-2, Quito) a temperatura ambiente. Luego las mazorcas se almacenaron a 4 ºC hasta el momento del empaque.

Preenfriamiento, empacado y almacenamiento refrigerado

El preenfriamiento se realizó en un hidroenfriador (Marca Lactoquinox, modelo TENF-01, Quito). Las mazorcas (19 ºC en el centro del raquis), fueron sumergidos en agua (con 100 ppm de cloro) a 3 ºC durante 20 min. La temperatura final de las mazorcas fue de 5 ºC. La temperatura se midió con termocuplas y un registrador de temperatura (Marca Eball, modelo 29-CTF, USA). Las mazorcas sin preenfriamiento fueron sumergidas en agua con 100 ppm de cloro a temperatura ambiente por 20 min aproximadamente.

Para el empacado se utilizaron bandejas de poliestireno expandido (16,5 x 22 cm) y 2 tipos de láminas, polietileno de baja densidad (PEBD) y policloruro de vinilo (PVC). Se colocaron dos mazorcas por bandeja con un peso aproximado de 600 g/bandeja. Se utilizaron 30 mazorcas enteras por tratamiento. El producto empacado se almacenó a 4 ºC y 90% de HR.

Se utilizó un diseño factorial 2^2 donde las variables del proceso fueron el preenfriamiento y el tipo de empaque (Tabla 1), la evaluación de la calidad del producto se realizó a los 7, 14 y 21 días seguido de 2 días a temperatura ambiente, se designó a los tiempos de almacenamiento como primer, segundo y tercer periodo de almacenamiento, respectivamente.

Tabla 1: Códigos para los tratamientos

CÓDIGO	TRATAMIENTO
EA	Enfriado + lámina de PEBD
EB	Enfriado + lámina de PVC
SEA	Sin enfriar + lámina de PEBD
SEB	Sin enfriar + lámina de PVC

Determinación de los índices de madurez de la materia prima

Por disponibilidad de la materia prima, esta etapa de la investigación se realizó con mazorcas cosechadas en estado de ámpula (junio del 2011) del sector de Aguacoto

(cantón Guaranda) del Campus de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Estatal de Bolívar, y los análisis se realizaron en dicho lugar.

El llenado de grano se relacionó con el incremento del diámetro ecuatorial y longitud de la flor femenina hasta la cosecha de las mazorcas.

El cambio de color de los estigmas se evaluó mediante la comparación visual de los estigmas en el atlas de color de Küppers [8]. Se determinó una escala de marchitez de los estigmas con un rango de 1 a 5, donde a cada unidad de la escala le correspondió hasta un 20% de marchitamiento del largo total de los estigmas. Los datos de estos análisis se registraron cada 3 días desde la aparición de los estigmas hasta la cosecha de las mazorcas.

Para la determinación del contenido de sólidos solubles totales (SST) se preparó el jugo, para lo cual se utilizaron 3 lotes de 10 mazorcas cada uno. Se pesaron 250 g de granos de maíz, se licuaron durante 30 s, luego se tamizó para separar los sólidos gruesos (diámetro de la malla 0,5 mm). Finalmente, el jugo se centrifugó a 11 180 g por 10 min en una centrífuga (Marca Multispeed, modelo IEC CLR31R, Porton Down), 2 gotas del sobrenadante se colocaron en un refractómetro (Marca Westover, modelo RHB-32, USA) [12]. Los resultados se expresaron en ºBrix. Las determinaciones se realizaron cada 7 días por 4 semanas, desde la formación de los granos hasta la cosecha. Estos análisis se realizaron 30 min después de la cosecha con mazorcas cosechadas en junio-2011.

Caracterización física, química y sensorial de maíz tierno, y evaluación de la calidad visual

Análisis físicos y químicos

El peso se determinó en forma directa en una balanza electrónica (Marca Boeco, modelo BBAS, Hamburgo) y se reportó en g.

El volumen se determinó de acuerdo al volumen de agua desplazada al sumergirlas completamente en este líquido. La densidad se determinó a partir del peso y volumen de las mazorcas. La longitud y el diámetro se determinaron según la norma INEN-1 761 [9].
La firmeza se determinó como la fuerza requerida para lograr un corte transversal en el grano. El corte se realizó en un Texturómetro (Marca Lloyd Instruments, modelo 1000 S, Leicester). Se determinó la firmeza de 40 granos [4], se utilizó el método modificado con las siguientes condiciones, 60 mm/min de velocidad, 5 N de fuerza y 6 mm de distancia de corte.

La determinación de los análisis químicos, se realizó en el jugo preparado según lo descrito anteriormente.

El pH se determinó utilizando un pH-metro (Marca Orion, modelo 210A, Massachusetts) [2].

Los SST se determinaron siguiendo el método descrito anteriormente [12]

La acidez titulable se determinó por titulación [2]. Una muestra de 5 mL de jugo se diluyó en 50 mL de agua destilada, se añadió tres gotas de fenolftaleína y se tituló con una solución de hidróxido de sodio (0,1 N), hasta que el color rosa persistió por 30 s. La acidez titulable se reportó como porcentaje de ácido sulfúrico (fa= 0,045).

Para el análisis de los macro y micronutrientes se determinó el contenido de humedad, cenizas, extracto etéreo, fibra cruda, proteína, contenido de almidón, minerales (calcio, potasio, sodio, fósforo, hierro) y vitamina C [2].

Análisis sensorial

El análisis sensorial se realizó con la ayuda de 12 panelistas semi-entrenados. Se utilizó una prueba descriptiva de calificación con escalas no estructuradas [1]. Para la estandarización del método de cocción, se utilizó una marmita de 10 L (Marca Legion, modelo 940221, Ohio). Para determinar el tiempo de cocción, las mazorcas fueron cocidas en agua a ebullición (90 °C) durante 5, 10, 15, 20, 25, 30 min. Se utilizó una relación de peso de las mazorcas:agua de 1:2.

Para la preparación de las muestras se tomaron 4 mazorcas al azar de cada tratamiento las cuales fueron cocidas en las condiciones descritas anteriormente (15 min) se utilizó la zona central de la mazorca, la misma que se cortó en 8 rodajas de 1 cm de espesor. Las rodajas fueron almacenadas en una estufa universal (Marca Memmert, modelo SM-100-400, Schwabach) a 25 °C, hasta el análisis, cada panelista recibió 2 rodajas de cada tratamiento, colocadas en recipientes desechables e identificados con un código de 3 dígitos al azar. Los atributos que se evaluaron fueron: apariencia, sabor, dulzor, dureza, fibrosidad y presencia de sabores extraños.

Evaluación de la calidad visual

Los atributos y la escala utilizados se presentan en la Tabla 2. La calificación total de la calidad visual fue el promedio de las calificaciones obtenidas de los atributos (Tabla 3).

Tabla 2: Escala de evaluación de la calidad visual para mazorcas de maíz tierno

ESCALA	ATRIBUTOS			
	Turgencia	Marchite del pedúnculo	Porcentaje de patógenos	Otros defectos
1	Muy secos	Extremo	>30%	>30%
2	Secos	Severo	10-30%	10-30%
3	Medianamente secos	Moderado	10%	10%
4	Ligeramente secos	Discreto	Escaso	Escaso
5	Frescos	Fresco	Ninguno	Ninguno

Para calcular el índice de evaluación de calidad de cada atributo se utilizó la fórmula descrita a continuación [13]:

$$I=(n1+2n2+3n3+4n4+5n5)/N \quad (1)$$

Donde:

I: Índice de evaluación de calidad
n1-n5: Número de mazorcas que presentan el atributo evaluado en la escala 1 a 5
N: Número total de mazorcas evaluadas

Tabla 3: Escala de valoración de la calidad total para mazorcas de maíz tierno

Calificación	Clasificación
Entre 4-5	A: Mantiene características iniciales
Entre 3-4	B: Presenta deterioro y daño, apta para el consumo
<3	C: No comercializable

Estudio de la fisiología poscosecha de maíz tierno

La tasa de respiración, en las mazorcas preenfriadas y sin preenfriar, se determinó en función de la producción de dióxido de carbono (CO_2), utilizando un sistema dinámico de respiración (Marca Post Harvest Research, modelo 31, Davis) que consta de tableros de flujo y humidificadores. Las muestras fueron colocadas en cámaras de respiración (con tres repeticiones) y conectadas al sistema de respiración. En cada cámara se colocó un peso aproximado de 0,5 kg de muestra, para lo cual se seleccionaron las mazorcas para obtener el peso deseado. La toma de las muestras de gases para los análisis, a la entrada y salida de las cámaras, se realizó con una jeringuilla plástica de 1 mL, por duplicado. Se determinó el porcentaje de CO_2 del aire extraído de cada cámara en un analizador rápido de CO_2/O_2 (Marca Post Harvest Research, modelo CG-100, Davis). Las determinaciones se realizaron durante 21 d.

Aplicación de los tratamientos poscosecha: hidroenfriamiento y empacado con dos tipos de empaque y almacenamiento refrigerado

Análisis físicos y químicos

La determinación de firmeza, pH, SST y acidez titulable se realizaron con los métodos descritos anteriormente.

La pérdida de peso se expresó como porcentaje de pérdida de peso en cada periodo de almacenamiento respecto al peso inicial.

La concentración de CO_2 en el interior de los empaques se determinó utilizando el analizador rápido de gases (Marca Post Harvest Research, modelo CG-100, Davis). Las muestras de gases se tomaron por duplicado. Para evitar el daño del empaque por el uso de las jeringuillas, se adaptó un séptum de silicona en los empaques. Estos análisis se realizaron al final de primer, segundo y tercer período de almacenamiento.

Evaluación de la calidad visual.

La evaluación de la calidad visual se realizó mediante la determinación de los atributos especificados en la Tabla 2.

Análisis sensorial

El análisis sensorial se realizó según el método descrito anteriormente.

2.6.5 Análisis estadístico

El análisis estadístico de los efectos y de las interacciones de las variables se realizó mediante un análisis de varianza (ANOVA). Las diferencias mínimas entre las medias se establecieron con intervalos de LSD, con un 95% de confiabilidad. Los análisis se realizaron en el programa estadístico STATGRAPHICS CENTURION 16.0.

2.7 Estimación de los costos de implementación de los tratamientos poscosecha

Para la estimación de los costos se utilizó la información de los costos de materiales, uso de equipos, y procesos que intervienen en los tratamientos poscosecha. Se consideró como base de cálculo una hectárea de producción de maíz tierno. Se realizó el diseño de un hidroenfriador para establecer la capacidad del compresor y los costos del equipo. Se estimó el número de trabajadores necesarios para el procesamiento del producto en un día.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de los índices de madurez de la materia prima

En el proceso de llenado del grano, se observó que a los 140 días la flor femenina presentó un diámetro de 3,4 cm. Luego la planta inició la producción de polen y alargamiento de los estigmas. El incremento de la longitud y el diámetro correspondió a la etapa de formación del raquis (tusa) y brácteas. En el día 155 las mazorcas presentaron un diámetro de 5,8 cm y se encontraron en estado de ámpula. En los días posteriores el incremento del diámetro estuvo relacionado con el llenado del grano (Tabla 4).

Tabla 4: Variación del diámetro y longitud de las mazorcas (con brácteas) desde la formación de la flor hasta la cosecha.

DDS	Diámetro (cm)	Longitud (cm)
140	3,4 ± 0,47	37,0 ± 5,22
143	4,3 ± 0,65	37,0 ± 5,22
146	4,5 ± 0,64	37,4 ± 5,19
149	4,8 ± 0,70	38,3 ± 5,06
152	5,4 ± 0,67	38,6 ± 5,04
155	5,8 ± 0,66	38,9 ± 4,97
158	5,9 ± 0,68	39,0 ± 5,04
161	6,0 ± 0,62	39,2 ± 4,82
164	6,3 ± 0,58	39,2 ± 5,10
167	6,6 ± 0,61	39,2 ± 4,72
168	6,6 ± 0,62	39,2 ± 4,70

DDS: Días después de la siembra
Media ± DS (n= 60)

El contenido de SST, se incrementó de 9,7 a 10,6 ºBrix desde el día 154 que inició el análisis hasta el día 168. Estos análisis se realizaron en el Cantón San Miguel 30 min después de la cosecha de las mazorcas (junio- 2011).

Las condiciones climáticas presentadas en junio del 2011, como baja precipitación (<500 mm), temperaturas mayores a 26 °C y HR menores al 60%, produjeron estrés hídrico en las plantas [3], lo cual afectaría a la viabilidad de la polinización, al llenado de los granos, al tamaño de las mazorcas y al rendimiento de las mismas.

En relación al color de los estigmas, se detectó que dentro de la plantación existió una variedad de matices para el color de los estigmas. Esto podría deberse a la polinización cruzada entre las plantas de maíz. Los alelos recesivos se manifestaron y causaron una interacción genética entre los alelos de la misma planta (locus) y los alelos de las otras plantas (Comunicación personal Ing. Nelson Monar, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Estatal de Bolívar).

En el día 139 los colores predominantes de los estigmas fueron $N_{00}C_{20}Y_{80}$ y $N_{00}C_{10}Y_{70}$ (Fig. 1 A, B) que correspondieron a un matiz con una cobertura de superficie del 0% de Negro, 20-10% de cian y 80-70% de amarillo [8], respectivamente. A los 166 días después de la siembra se determinó que el 75% de las plantas completaron el 100% de marchitez de los estigmas. La marchitez de los estigmas también presentó 2 colores predominantes $N_{60}Y_{80}M_{40}$ y $N_{80}Y_{60}M_{40}$ (Fig. 1 C, D) que correspondieron a un matiz con una cobertura de superficie del 60-80% de Negro, 80-60% de amarillo y 40% de magenta, respectivamente.

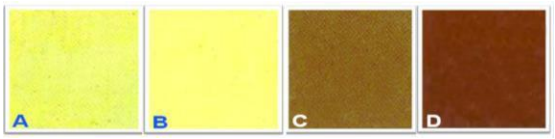


Figura 1: $N_{00}C_{20}Y_{80}$ (A), $N_{00}C_{10}Y_{70}$ (B), $N_{60}Y_{80}M_{40}$ (C), $N_{80}Y_{60}M_{40}$ (D).

En la Fig. 2 se presenta la escala de marchitez de los estigmas con un rango de 1 a 5 relacionados con los días después de la siembra.

La cosecha se realizó en el día 168 con el 100% de marchitez del largo de los estigmas y el contenido máximo de SST de 10,6 °Brix, los granos se encontraban inmaduros, con un líquido lechoso en su interior, los valores del diámetro y longitud de la mazorca fueron de 6,6 y 39,2 cm, respectivamente.

Caracterización física y química del maíz tierno

Análisis físicos

El peso promedio de las mazorcas sin brácteas fue de 316,2 g, que correspondió al 52,3% del peso total de las mazorcas con brácteas (Tabla 5). En un estudio de caracterización física de mazorcas se reportaron valores similares a los encontrados en esta investigación [14].

Tabla 5: Caracterización física de las mazorcas, INIAP-111 (Guagal mejorado)

VARIABLE	Mazorcas con brácteas	Mazorcas sin brácteas
Peso (g)	605,20 ± 118,35	316,24 ± 71,52
Densidad (g/mL)	--	0,28 ± 0,04
Longitud (cm)	28,78 ± 2,33	16,96 ± 2,58
Diámetro (cm)	8,84 ± 0,86	6,57 ± 0,48
Firmeza (N) [1]	-	21,53 ± 3,40

Media± DS, n=50; excepto 1: n=40

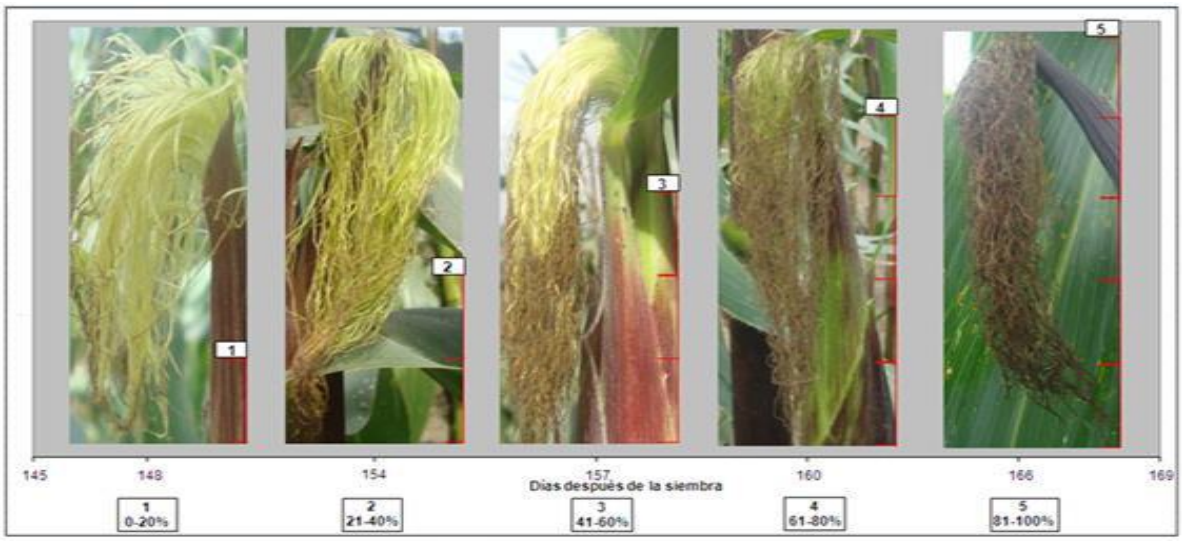


Figura 2: Escala de marchitez de los estigmas.

Es importante mencionar que existió variabilidad de peso entre las muestras analizadas, por lo cual se obtuvo una desviación estándar alta (Tabla 5). La longitud y el diámetro de las mazorcas con brácteas se encuentran como mazorcas de tipo I (grande) [9].

Análisis químicos

La composición química de los granos de maíz tierno se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6: Composición química de los granos de maíz tierno variedad INIAP-111 (Guagal mejorado).

Componente	Contenido en 100 g de materia comestible[1]
Humedad (%)	73,23
Cenizas (%)	0,67
Extracto etéreo (%)	1,56
Fibra cruda (%)	0,86
Proteína (N x 6,25) (%)	2,88
Carbohidratos totales (%)	21,62
Almidón (%)	17,55
Vitamina C (mg/100g)	0,96
Hierro (mg/100g)	0,68
Calcio (mg/100g)	1,09
Potasio (mg/100g)	376,21
Sodio (mg/100g)	0,83

[1] Promedio de dos determinaciones

Las mazorcas presentaron un alto contenido de humedad (Tabla 6) que correspondió a una mazorca en etapa lechosa denominada maíz tierno o "choclo". Los otros parámetros como ceniza, extracto etéreo y fibra cruda se presentaron en porcentajes menores al 3%.

El maíz es una fuente importante de carbohidratos, de los cuales el almidón se presentó en mayor proporción. El pH de 7,2 y acidez titulable de 0,5 g/100g, caracterizaron al maíz tierno como un producto neutro.

El contenido de SST en la materia prima fue de 8,3 ºBrix. Este valor fue menor que el reportado en la determinación de los índices de madurez presentado en la Tabla 4, en donde las determinaciones se realizaron 30 min después de la cosecha. El tiempo transcurrido desde la cosecha hasta la realización de los análisis, que incluyó el transporte y almacenamiento previo (aproxidamente 17 horas después) influyó en el contenido de SST.

Estudio de la fisiología poscosecha de maíz tierno

La tasa de respiración del maíz tierno almacenado a 4 ºC y 90% HR disminuyó con el tiempo de almacenamiento, y presentó el patrón de respiración de un producto no climatérico (Fig. 3).

La tasa de respiración inicial para las mazorcas preenfriadas y sin preenfriar fue alrededor de 38 mg CO_2/kg*h, luego disminuyó y permaneció alrededor de 20 mg CO_2/kg*h. La tasa de respiración, no presentó diferencia significativa entre los tratamientos (Fig. 3). Se ha reportado una tasa de respiración para mazorcas de maíz dulce (*Zea. mays* L. spp. saccharata) entre 59-114,5 mg CO_2/kg*h, almacenadas a 5 ºC y 95% HR [15]. Estos valores son mayores a los obtenidos en este

estudio, lo que se justificaría debido a la variedad de maíz estudiado.

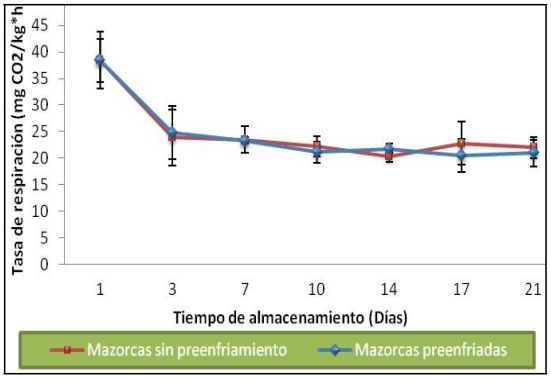


Figura 3: Tasa de respiración de mazorcas de maíz tierno INIAP-111 (Guagal mejorado) preenfriadas y sin peenfriar (a 4º C y 90% HR)

Ensayos de los tratamientos poscosecha de hidroenfriamiento y empacado con dos tipos de empaque

Preenfriamiento

El tiempo para enfriar las mazorcas 19 a 5 ºC fue de 21 min. Los tiempos de enfriamiento con agua dependen del tamaño del producto y de la temperatura del agua, en general estos valores varían entre 15 y 60 min. Los resultados están dentro del rango establecido para el enfriamiento con agua fría [18].

Análisis físicos y químicos

El pH fue cercano a 7 y la acidez titulable fue 0,1 g/100g. Estos parámetros no presentaron diferencias significativas entre los tratamientos durante todo el almacenamiento.
El contenido de SST disminuyó con el tiempo de almacenamiento para todos los tratamientos. El preenfriamiento presentó diferencias significativas (P<0,05), independientemente del tipo de empaque. El valor más alto del contenido de SST se observó en el tratamiento EA (rango 6,5-8,0), en todos los períodos de almacenamiento.

Pérdida de peso (%)

La pérdida de peso se incrementó durante todo el periodo de almacenamiento para todos los tratamientos (Fig. 4). Las mazorcas que tenían empaque de PEBD (EA y SEA) fueron las que presentaron menor pérdida de peso (P<0,05), que aquellas empacadas con PVC (EB y SEB). La pérdida de peso en los tratamientos con empaque de PVC fue 2 - 2,5 veces mayor que los tratamientos con empaque PEBD. El preenfriamiento no redujo significativamente la pérdida de peso en los tratamientos estudiados. La interacción entre las variables del proceso, para obtener la menor pérdida de peso, se produjo al utilizar PEBD independientemente del preenfriamiento.

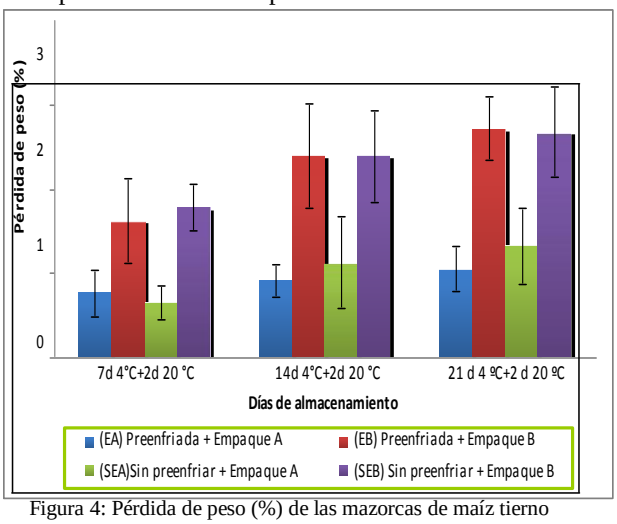


Figura 4: Pérdida de peso (%) de las mazorcas de maíz tierno almacenadas 4 °C, seguidos de 2 días a 20 °C.

En una investigación similar, se ha reportado que al utilizar PVC como material de empaque, las mazorcas perdieron un 50% más de peso en comparación con materiales de empaque elaborados con poliolefinas [12].

Concentración de CO_2 en el interior de los empaques

La concentración de CO_2 en el interior de los empaques fue menor que 6%. Este valor está en el rango recomendado para maíz tierno (de 5 a 10% CO_2) [6;11]. No se detectó fermentación en las muestras empacadas. El preenfriamiento no produjo ningún efecto en la variación de la atmósfera en el interior de los empaques. Al cambiar las condiciones de almacenamiento se incrementó rápidamente la concentración de CO_2.

En el primer periodo de almacenamiento (Fig. 5A) se encontró una diferencia significativa en el material de empaque con mayor concentración en los tratamientos EA y SEA. El espesor del PVC (0,008 mm) fue menor que el de PEBD (0,016 mm), y la permeabilidad del PVC fue mayor que la del PEBD. El segundo periodo de almacenamiento (Fig. 5B) presentó un comportamiento similar al anterior. Finalmente al tercer periodo de almacenamiento (Fig. 5C) disminuyó la concentración de CO_2 hasta valores de 3 y 5% CO_2., En este periodo no existió diferencia significativa al utilizar distinto material de empaque.

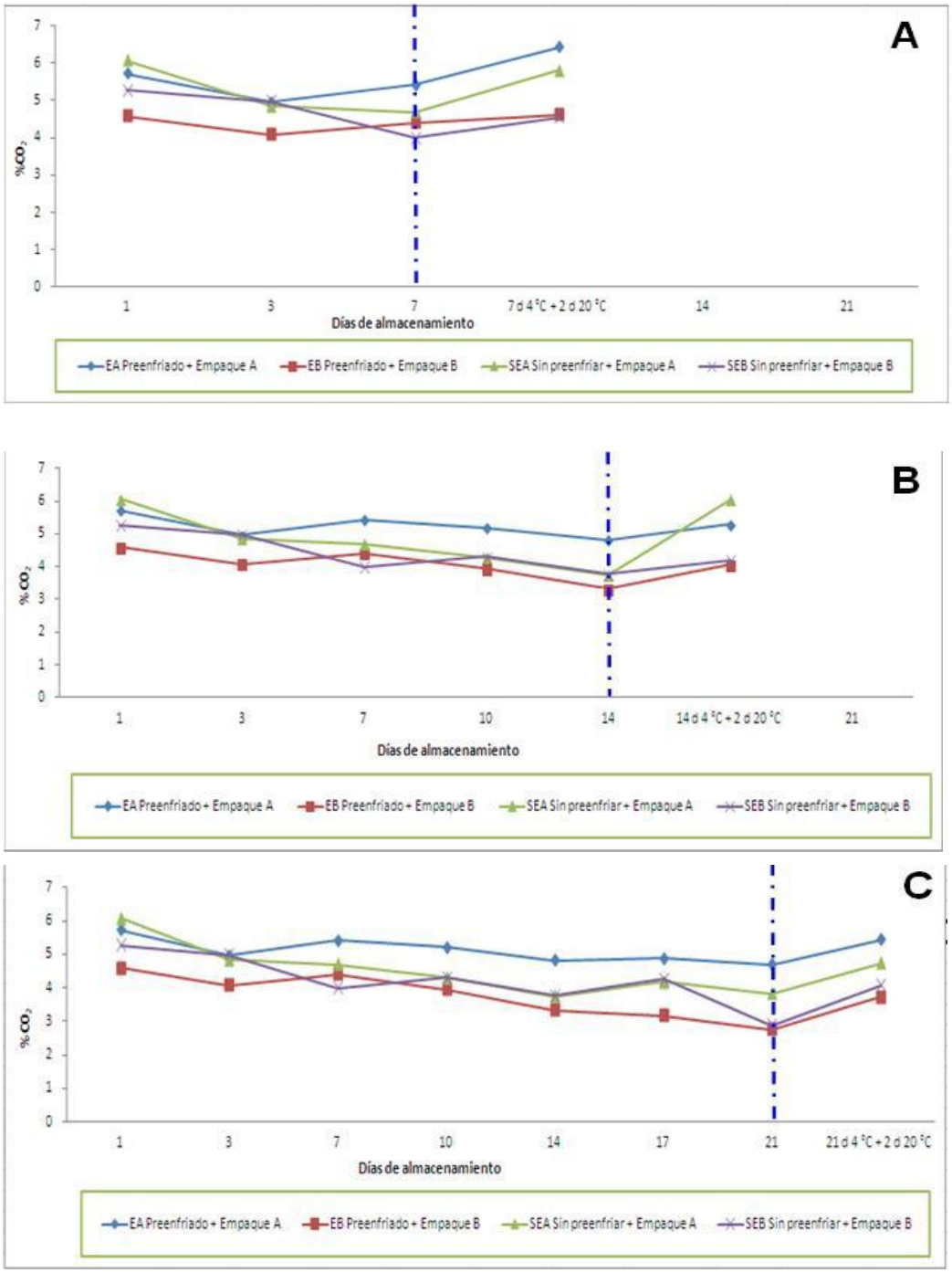


Figura 5: Concentración de CO_2 en el interior de los empaques durante el tiempo de almacenamiento de 7, 14 y 21 días a 4 °C seguido de 2 días a 20 °C.

Firmeza

La firmeza se incrementó para todos los tratamientos, durante todos los periodos de almacenamiento ($p<0,05$). El tratamiento preenfriado y con empaque de PEBD (EA) fue el que presentó la menor firmeza durante los tres períodos de almacenamiento. En el primer periodo de almacenamiento el tipo de empaque influyó significativamente en la firmeza de los granos. Los tratamientos EA y SEA presentaron menor firmeza que los tratamientos EB y SEB ($p<0,05$). Para el segundo y tercer periodo de almacenamiento, el preenfriamiento y el empaque influyeron significativamente en la firmeza de los granos ($p<0,05$). El tratamiento EA presentó un valor menor que los demás tratamientos. La firmeza de los productos en el almacenamiento está relacionada con la pérdida de peso [12], a menor pérdida de peso menor incremento de la firmeza del maíz tierno.

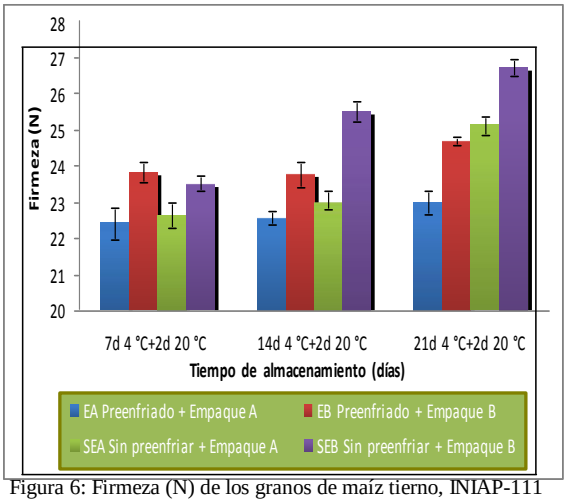


Figura 6: Firmeza (N) de los granos de maíz tierno, INIAP-111 (Guagal mejorado)

Contenido de almidón

El contenido de almidón presentó variaciones en cada periodo de almacenamiento (Fig. 7). En algunos casos, ésta variación podría deberse a la variabilidad biológica de las muestras analizadas. En el primer periodo de almacenamiento el preenfriamiento y el material de empaque presentaron diferencias significativas en el contenido de almidón ($p<0,05$) de las mazorcas. En el segundo periodo de almacenamiento las muestras preenfriadas presentaron menor contenido de almidón que las muestras sin preenfriar ($p<0,05$). Al final del almacenamiento, no existieron diferencias significativas en el material de empaque.

Evaluación de la calidad visual de las mazorcas

Las mazorcas presentaron una apariencia fresca, turgente, durante los períodos de almacenamiento. En el primer periodo de almacenamiento, las muestras presentaron marchitez moderada del pedúnculo, luego los valores disminuyeron hasta un marchitamiento extremo (Tabla 7).

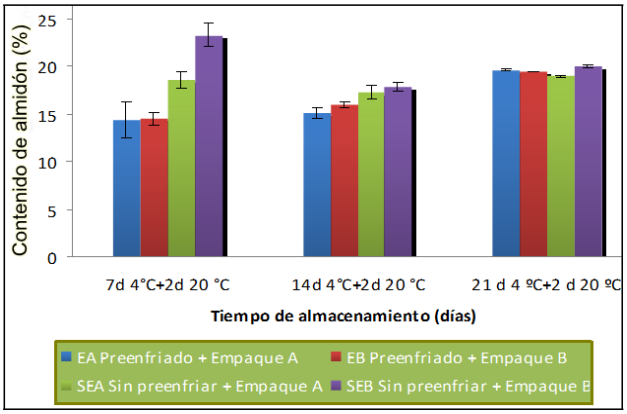


Figura 7: Contenido de almidón del grano (%, base seca) de maíz tierno.

La presencia de patógenos fue escasa (≈4) para todos los tratamientos, excepto para el tratamiento EB en el tercer periodo de almacenamiento por lo cual éstas muestras no se incluyeron en el análisis sensorial. Las manchas pardas y el daño físico en las mazorcas fueron escasas para todos los tratamientos en todos los períodos de almacenamiento.

Tabla 7: Índice de evaluación de la calidad visual de las mazorcas de maíz tierno INIAP-111 (Guagal mejorado) durante el tiempo de almacenamiento

ATRIBUTO	Días	Tratamientos			
		EA	EB	SEA	SEB
Turgencia	7d	4,4	4,1	3,8	3,8
	14d	3,7	3,8	3,5	3,4
	21d	3,5	3,3	3,5	3,2
Marchitez del pedúnculo	7d	3,6	3,2	3,5	2,5
	14d	2,7	2,3	3,0	2,5
	21d	2,0	1,0	1,5	1,4
Presencia de patógenos	7d	4,3	4,2	4,2	4,2
	14d	3,8	3,5	4,2	4,1
	21d	3,5	2,8	3,9	3,9
Manchas pardas	7d	4,9	5,0	5,0	5,0
	14d	3,8	3,4	4,1	3,9
	21d	3,6	3,3	3,4	3,6
Daño mecánico	7d	4,9	5,0	5,0	5,0
	14d	4,2	4,2	4,3	4,1
	21d	4,2	4,2	3,9	3,9

Índice de evaluación, n=30

En la Tabla 8 se presenta la evaluación final de la calidad de las mazorcas. Todos los tratamientos presentaron calidad B, apto para el consumo, excepto el tratamiento EB que se consideró como no comercializable.

Tabla 8: Evaluación de la calidad visual de las mazorcas de maíz tierno, INIAP-111 (Guagal mejorado)

Días de almacenamiento	Tratamientos			
	EA	EB	SEA	SEB
7 d a 4 °C+2 d a 20 °C	A	A	A	A
14 d a 4 °C+2 d a 20 °C	B	B	B	B
21 d a 4 °C+2 d a 20 °C	B	C	B	B

A = entre 4-5, B = entre 3-4, C = <3
A: Mantiene las características iniciales
B: Se presenta deterioro, apto para el consumo
C: No comercializable

Análisis sensorial

El tiempo de cocción de las mazorcas fue de 15 min. No existieron diferencias significativas en los atributos de apariencia, sabor, dulzor y sabores extraños (Tabla 9) en el primer y segundo períodos de almacenamiento.. Esto se correlaciona con la disminución del contenido de SST, reportado en el análisis químico. El material de empaque produjo diferencias significativas ($p<0,05$) en los atributos de dureza y fibrosidad. Los tratamientos con PEBD presentaron valores menores que los empacados con PVC, estos resultados confirmaron lo obtenido en los análisis de firmeza instrumental. En el tercer periodo de almacenamiento el tratamiento EB se excluyó del análisis sensorial por la presencia de patógenos, por tanto no se determinaron las diferencias significativas para este periodo de almacenamiento. La apariencia de las mazorcas se mantuvo fresca hasta el final almacenamiento. El sabor y el dulzor de las mazorcas disminuyeron según la percepción de los panelistas, y no se reportó la presencia de sabores extraños.

Tabla 9: Resultados de la evaluación sensorial del maíz tierno durante el almacenamiento.

Atributo	Días	Tratamientos			
		EA	EB	SEA	SEB
Apariencia	7d	4,8a	4,4ª	6,4a	5,5a
	14d	3,9a	4,4ª	4,9a	4,2a
	21d	4,6	-	4,1	4,3
Sabor	7d	5,5a	4,8ª	4,8a	3,8a
	14d	3,5a	4,6ª	4,7a	4,7a
	21d	3,7	-	4,1	3,7
Dulzor	7d	4,0a	3,7ª	4,8a	3,4a
	14d	3,0a	3,8ª	3,3a	3, 5a
	21d	3,1	-	3,8	3,6
Dureza	7d	4,3a	4,9b	3,8b	4,9b
	14d	6,1a	6,5ª	5,5a	5,1a
	21d	4,0	-	5,7	4,4
Fibrosidad	7d	4,3a	4,6b	3,2a	4,9b
	14d	5,9a	5,3ª	5,5a	4,9a
	21d	4,3	-	6,1	4,8
Sabores extraños	7d	1,7a	1,8ª	0,9a	1,1a
	14d	1,1a	1,3ª	1,7a	1,4a
	21d	2,9	-	1,7	2,8

Media ±DS, n=12. Valores en la misma fila seguidos por letras diferentes son estadísticamente diferentes ($p<0,05$).

3.5 Estimación de la implementación de los costos de los tratamientos poscosecha

Se realizó los cálculos para el tratamiento que mejor características de conservación, el tratamiento EA (preenfriamiento y empacado con polietileno de baja densidad). Se consideró una capacidad de procesamiento de 200 sacos de maíz tierno de 37,2 kg/saco. Se obtuvo un peso neto para preenfriar de 3891 kg/día (52, 3 % peso de mazorcas sin brácteas). Se considera el costo del equipo de enfriamiento que se detalla en la Tabla 10.

Tabla 10: Costos del equipo de enfriamiento

Cantidad	Detalle	Costo (USD)
1	Piscina de inmersión: 3,72 m^2 (1,2x1,2x2,6 m), láminas de acero inoxidable	750,00
1	Unidad condensadora: 0,94 kJ, compresor de 10 HP, refrigerante R-134ª, 208/220 V, 60Hz, 3Ph	2 115,00
1	Unidad Evaporadora: 0,94 kJ, tubería de cobre 5/2´ tipo K un ventilador	1 1490,00
1	Sistema de circulación de agua: tubería flexible de 5/8´, bomba de agua 2HP	770,00
1	Sistema de control electrónico: con microprocesador digital con gestión para control de temperatura, termómetro, operación del evaporador y compresor	1 275, 00
1	Costo de montaje e instalación	850, 00
Total		7 250, 00

Fuente: Comunicación personal con el Ing. Ángel Real, FRIOLAC

El costo de la energía es de 2,7 USD/día, con 8 horas de funcionamiento del equipo en proceso más dos horas para enfriar el recambio de agua.

Se consideró el 5% y 10% del costo total para el mantenimiento y la depreciación de la maquinaria. El equipo funciona durante 85 días al año (temporada de cosecha de maíz tierno), este costo fue de 12,8 USD/día. Se consideraron diez personas para la preparación de la materia prima, una persona para el proceso de preenfriamiento y dos para el empacado. Con un sueldo básico mensual de 300 USD. El costo de la mano de obra empleada fue de 183,5 USD/día. El costo del preenferiamiento fue de 199 USD/día.

Para determinar el costo del empaque se consideró el costo de las láminas plásticas (rollos strech film) disponibles en el mercado, es decir 7 USD por el rollo de 430 m de largo y 0,3 m de ancho. Cada empaque pesa 0,6 kg y se utilizó aproximadamente 0,15 m^2 (0,5 x 0,3 m). El costo de las láminas plásticas fue de 52,8 USD/día. El costo de las bandejas utilizadas fue de 64,8 USD/día (0,03 USD/bandeja). El costo del material de empaque fue de 117,6 USD/día (Tabla 11).

Tabla 11: Costos de los tratamientos poscosecha de preenfriamiento y empacado en láminas plásticas.

Tratamiento	Costo (USD/día)	Costo (USD/kg)
Preenfriamiento	199,0	0,05
Empacado	117,6	0,03
Total	316,6	0,08

4. CONCLUSIONES

Las características físicas del maíz tierno de la variedad INIAP-111 (Guagal mejorado), longitud y diámetro medidos con brácteas, caracterizó a las mazorcas como de tipo I (grande) según la norma INEN 1761. El llenado de los granos, los días después de la siembra y la marchitez de los estigmas fueron las variables que determinaron los índices de madurez de maíz tierno. Las muestras empacadas con PEBD presentaron una reducción de la pérdida de peso en un 50% menor que en las muestras empacadas con PVC. No se detectaron olores ni sabores extraños en las muestras analizadas durante todo el almacenamiento. La calidad comercial del maíz tierno para todos los tratamientos, excepto para el tratamiento EB (preenfriamiento y empacado con PVC), se mantuvo hasta 21 días. El costo del preenfrimiento y empacado (PEBD) fue 0,08 USD/kg.

5. REFERENCIAS

[1] Anzaldúa, A., 1994, "La Evaluación Sensorial de los Alimentos en la Teoría y la Práctica", E. Acriba, Zaragoza, España., pp. 45-50.

[2] AOAC, 2005, "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", Arlington, USA.

[3] Betancurt, C., Duque, J. y Texo, J., 2009, "Perspectivas generales de desarrollo de la Industria de los Biocombustibles en el Uruguay", Tesis previa a la obtención de Contador público, Montevideo, Uruguay, pp. 26,27.

[4] Deak, T., Heaton, K., Hung, C. y Beuchat, R., 1987, "Extending the shelf life of fresh sweet corn by shrink-wrapping, refrigeration and irradiation", Journal Food Science, 52, p. 1625.

[5] Espac, 2010. http://157.100.43.205/lcds-samples/testdrive-remoteobject/main.html# (Agosto, 2011).

[6] Kader, A., 2002, "Postharvest Technology of Horticultural Crops", Third edition, Universidad de California, United States of America, pp. 39-64, 513.

[7] Kitinoja, L. y Kader, A., 1996, "Manual de Prácticas de Manejo Postcosecha de los Productos Hortofrutícolas a Pequeña Escala", California, U.S.A, pp. 7-9.

[8] Küppers, H., 2002, "Atlas de los colores", Editorial Blume, Barcelona España, pp. 17, 18, 57, 61, 71.

[9] Pacheco, R., Moreno, F., Sambrano, O., Borja, J. y Orozco, L., 1990, "Hortalizas Frescas. Choclo-Maíz Tierno, Norma INEN 1-761", INEN, Quito, Ecuador, p. 2.

[10] Parsons, D., 1991, "Manuales para Educación Agropecuaria, Maíz", 2da Edición, Editorial Trillas, México, D.F., México, pp. 9-22.

[11] Riad, G., 2004, "Atmosphere modification to control quality deterioration during storage of fresh sweetcorn cobs and fresh-cut kernels", Tesis previa a la obtención de Doctor de Filosofía, Escuela de Postgrado, Universidad de Florida, Florida, United States of America, p. 4.

[12] Risse, A. y McDonald, E., 1990, "Quality of Supersweet Corn Film-overwrapped in Trays", Hortscience, 25, pp. 322-328.

[13] Rodov, V., Copel, A., Aharoni, N., Aharoni, Y., Wiseblum, y Vinokur, Y., 2002, "Nested modified-atmosphere packages maintain quality of trimmed sweet corn during cold storage and the shelf life period", Postharvest Biology and Technology, 18, pp. 259-266.

[14] Sánchez, A. y Villamizar, F., 2003, "Acondicionamiento y Empaque de Hortalizas Para Reducción de Residuos Vegetales en Centrales de Abastos", Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha, 5 (1), p. 60.

[15] Suslow, T. y Cantwell, M., 2008, "Maíz Dulce": (Elote) Recomendaciones para Mantener la Calidad Postcosecha", http://postharvest.ucdavis.edu/Hortalizas/Ma%C3%ADz_Dulce__Elote/ (Mayo, 2011).

[16] Thompson, J., Mitchell, G., Rumsey, T., Kasmire, R. y Crisosto, C., 2002, "Commercial Cooling of Fruits Vegetables, and Flowers", 2da Edición, University of California, Division of Agriculture and Natural Resources, California, United Stated of America, pp. 1, 6, 19-21, 24.

[17] Verissimo, L., 1999, "Enciclopedia Práctica de la Agricultura y Ganadería: Cereales", Centrium, Barcelona, España, p. 9, 10.

[18] Vigneault, C., Goyette, B., Gariépy, Y., Cortbaoui, P., Charles, M. y Raghavan, V., 2007, "Effect of ear orientations on hydrocooling performance and quality of sweet corn", Postharvest Biology and Technology, 43, 351.

Aplicación de Producción Más Limpia al Sector de Embotellado de una Industria Cervecera Ecuatoriana

Villacis W. *; Vanderputten H. **

**Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador*
e-mail: williamvillacis@yahoo.es
*** Mensura vzw - Servicios Ambientales, Amberes, Bruselas, Bélgica*
e-mail: hugovdp@yahoo.com

Resumen: *En el presente proyecto se realizó la aplicación de producción más limpia en el proceso de embotellado de una industria cervecera ecuatoriana en lo que se refiere a la disminución y recuperación de los efluentes líquidos posibles para lograr un ahorro de agua general y agua residual tratada, al tomar en cuenta el grado de contaminación que traen consigo estos efluentes líquidos. El trabajo preliminar consistió en la realización de un diagrama de flujo para cada línea de producción, en el cual se indica la salida de cada uno de los efluentes líquidos que se generan en el proceso de embotellado para posteriormente determinar la composición y volumen de descarga mediante análisis físico-químicos de acuerdo a los "Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales, APHA, AWWA, WPCF". Una vez conocidos los parámetros de contaminación de cada efluente líquido se escogió cuáles pueden ser recuperados y reutilizados. Se proponen 2 sistemas para la recuperación y reutilización de los efluentes líquidos escogidos. Con el sistema propuesto de recuperación y reutilización, la empresa ahorra 228965.76 HL /año de agua general, 272332.80 HL /año de agua residual tratada, con un beneficio económico de 8069.97 USD/año. La inversión requerida para la instalación del sistema de recuperación y reutilización es 13828.20 USD, la cual se la recupera a los 2.22 años, siendo el valor del TIR de 42.28% y del VAN 15423.25 USD, para un tiempo de vida útil de 5 años.*

Palabras claves: *Producción más limpia, Efluentes líquidos, Demanda química de oxígeno, Demanda bioquímica de oxígeno, Recuperación, Reutilización, Torres de enfriamiento, Condensado perdido.*

Abstract: *In the present project was the implementation of cleaner production in the bottling process an Ecuadorian brewery regard to the decline and recovery of liquid effluents possible to achieve overall water savings and treated wastewater to take into account the degree of pollution they bring these liquid effluents. Preliminary work was to conduct a flow diagram for each production line, which indicates the output of each of the liquid effluents generated in the bottling process for subsequently determining the composition and volume of discharge through physico-chemical analysis according to "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WPCF". Once known pollution parameters of each liquid effluent was chosen which can be recovered and reused. We propose two systems for the recovery and reuse of liquid effluents chosen. With the proposed system recovery and reuse, the company saves 228965.76 HL / year of water generally 272332.80 HL / year of treated wastewater, with a profit of 8069.97 USD / year. The investment required for installing the recovery and reuse system is 13828.20 USD, which recovers to 2.22 years, with the value of IRR and NPV 42.28% 15423.25 USD, for a lifetime of 5 years.*

Keywords: *Cleaner production, Liquid effluents, Chemical oxygen demand, Biochemical oxygen demand, Recovery, Reuse, Cooling towers, Lost condensate.*

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente todas las industrias buscan que sus procesos sean lo más eficientes, tanto desde el punto de vista productivo como el ambiental, es por esto que buscan certificaciones como las ISO 9001 e ISO 14001, para demostrar ante los ojos de todo el proceso industrial que se puede realizar un mejor proceso sin atentar al medio ambiente [13].

Uno de los principales efluentes que se preocupa el municipio de que se respete la Ordenanza Metropolitana substitutiva del Capítulo III del Título V del Libro Segundo del Código Municipal, son los efluentes líquidos puesto que

estos son uno de los principales agentes de contaminación que traen consigo los procesos productivos en la actividad industrial [14].

Es por esta razón que es importante que en todas las industrias se estudien o se conozcan las características de sus efluentes, para que con ello puedan diseñar su estrategia de recuperación o de tratamiento [5].

Cervecería Andina S.A. en busca de mejores logros para combatir la contaminación en contra al medio ambiente, ha decidido conocer de mejor manera la composición y el grado de contaminación que generan sus efluentes principalmente líquidos que producen sus diferentes procesos [12]; un ejemplo de esto, es este trabajo cuyo fin da a la empresa la información de cómo se encuentran los efluentes líquidos que se generan en el proceso de embotellado, así como también plantea una alternativa de una posible recuperación y reutilización de aquellos efluentes líquidos que son factibles de hacerlo.

Los resultados y las recomendaciones dadas en este trabajo serán de beneficio para la Cervecería Andina S.A., pues la realización de este proyecto tendrá como fin el ahorro tanto de la cantidad de agua general y agua residual tratada.

El trabajo está constituido en: Parte teórica, aquí se describe conceptos de producción más limpia [13], desarrollo sostenible [13], minimización de residuos [6], efluentes industriales [7], aguas residuales [9], tratamiento de aguas [4], [8], normas ISO 14000, descripción de los procesos productivos; parte experimental, aquí se detalla los balances de masa y energía, tiempo de funcionamiento, identificación de efluentes líquidos, caracterización de efluentes líquidos con metodología normalizada APHA, AWWA, WPCF [2], [3]; resultados y discusión, en esta parte se describe los resultados que se obtienen, al utilizar las respectivas metodologías; conclusiones y recomendaciones, aquí se concluye de lo que se observa en la parte de resultados y discusión y en recomendaciones se describe algunas sugerencias para continuar con el debido seguimiento del presente trabajo y su objetivo de seguir recuperar los efluentes líquidos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Balance de Masa de las Líneas de Producción del Proceso de Embotellado

Para realizar los respectivos balances de masa en cada línea de producción, se utilizan flujo gramas, en los cuales se indican las entradas y salidas solamente del agua que se utilizan en el proceso de embotellado.

2.2. Balance de Energía de las Líneas de Producción del Proceso de Embotellado

Para realizar los respectivos balances de energía en cada línea de producción, se utilizan flujo gramas, en los cuales se indican las entradas de vapor que se utiliza y las salidas que es el condensado que se genera luego de que el vapor cede todo su poder calorífico.

2.3. Tiempo de funcionamiento de Máquinas en las Líneas de Producción del Proceso de Embotellado

Para determinar el tiempo de funcionamiento de cada máquina que tiene el proceso de embotellado se utiliza los datos que reporta el departamento de producción de dicho proceso.

2.4. Propiedades Físico-Químicas del Agua que Ingresa al Proceso de Embotellado

Para determinar las propiedades físico-químicas del agua que ingresa al proceso de embotellado, se obtiene un promedio de los valores de alcalinidad, dureza, pH del agua general y agua ablandada que se utiliza en el proceso de embotellado durante 3 meses (agosto-octubre) del año 2002. Todos los valores son datos que se obtienen en el laboratorio de control de calidad de la empresa.

2.5. Identificación de los Efluentes Líquidos generados en el Proceso de Embotellado

El proceso de embotellado de una industria cervecera ecuatoriana ocasiona que se produzcan efluentes líquidos, los cuales se mandan conjuntamente con los efluentes de otros procesos de la cervecería (elaboración-cocimiento), a la Quebrada de San Pedro "Quebrada Roja".
Hay que recalcar que los efluentes líquidos que se generan en la lavadora de botellas, pasteurizadora y lavadora de cajas son el resultado del reboso del agua debido a la limitación de tamaño de los tanques de almacenamiento de agua de las máquinas mencionadas anteriormente.
Los efluentes líquidos que se generan en el proceso de embotellado son los siguientes: Línea 3: Lavadora de botellas, envasadoras, pasteurizadora y 2 en la lavadora de cajas. Línea 2: 3 en la lavadora de botellas, envasadora, 4 en la pasteurizadora.

2.6. Caracterización de los Efluentes Líquidos del Proceso de Embotellado

La caracterización de los efluentes líquidos se los realiza mediante el análisis en laboratorio de los parámetros de contaminación que traen consigo estos, por medio del procedimiento de los "Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales, APHA, AWWA, WPCF" [2]. Estos parámetros se escogen en base a los requerimientos que se establece en la Ordenanza Metropolitana substitutiva del Capítulo III del Título V del Libro Segundo del Código Municipal.

A todos los efluentes líquidos que se generan en el proceso de embotellado se les caracteriza para luego ver cuál de

estos efluentes pueden ser recuperados en base a los valores que se obtienen de los parámetros de contaminación.

Los efluentes líquidos que salen del embotellado de una manera continua, es agua con impurezas, por lo tanto la caracterización de estos efluentes se la realiza en dos partes:

La primera parte comprende una toma de muestras puntuales en cada salida para medir pH, temperatura y caudal en intervalos de tiempo de aproximadamente una hora, durante el primer turno de trabajo, obteniéndose 7 datos por día, de cada parámetro de contaminación. Esta parte recibe el nombre de caracterización física.

La segunda parte comprende la realización de los análisis de los demás parámetros de contaminación referentes a aguas residuales (Demanda Química de Oxígeno, Demanda Bioquímica de Oxígeno, sólidos totales, sólidos suspendidos, sólidos disueltos, alcalinidad, dureza total, dureza cálcica), utilizando una muestra combinada o compuesta cada día del muestreo[1], [2]. Esta parte recibe el nombre de caracterización química.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados

Los valores obtenidos de los parámetros de contaminación en la caracterización de los diferentes efluentes líquidos del proceso de embotellado, van a ser divididos en parámetros de contaminación principales y parámetros de contaminación secundarios.
Los parámetros de contaminación principales que toma en cuenta el Municipio son: pH, temperatura, caudal, DBO_5, DQO, DQO/DBO, sólidos suspendidos.
Los parámetros de contaminación secundarios que toma en cuenta la empresa son: Volumen de descarga por día, índice (Hl. descarga del efluente líquido por día /Hl. Cerveza envasada), alcalinidad parcial, alcalinidad total, dureza total, dureza cálcica, sólidos totales, sólidos disueltos, sólidos sedimentables [2].
El caudal se determinó y la temperatura se midió in situ, en un período de 18 días y para los análisis químicos conjuntamente con la medición del pH se hizo en 17 días, razón por la cual se formaron alrededor de 17 muestras compuestas.

3.1.1. Parámetros de Contaminación Principales

Los valores de estos parámetros de los efluentes líquidos de la línea 3 del proceso de embotellado se presentan en la tabla 1 y los de la línea 2 se presentan en la tabla 2.

3.1.2. Parámetros de Contaminación Secundarios

Los valores de estos parámetros de los efluentes líquidos de la línea 3 del proceso de embotellado se presentan en la tabla 3 y los de la línea 2 se presentan en la tabla 4.

3.2. Discusión de Resultados

3.2.1. Balance de Masa de la Línea 3 del Proceso de Embotellado

El agua que ingresa a esta línea de producción tiene un consumo de 33145.33 HL/mes de agua general que va a la lavadora de botellas, pasteurizadora y lavadora de cajas; 45716.67 HL/mes de agua ablandada que se utiliza en las envasadoras y en la lavadora de botellas.

En la lavadora de botellas se puede apreciar que se agrega sosa proveniente de un tanque de almacenamiento en unos 350 a 400 L/día (42-48 HL/mes) con una concentración del 50%. Las envasadoras de botellas se envían cerca de 48475.77 HL/mes de cerveza proveniente del tanque de gobierno, para lo cual utilizan agua ablandada. La pasteurizadora al comenzar la jornada se carga con agua general y luego para nivelar los tanques durante la producción cuentan con agua proveniente de un tanque de reposición que tiene una capacidad de 3000 L, esta agua tiene un flujo de 201.6 HL/mes. La lavadora de cajas se utiliza agua general y agua que viene de los sistemas hidráulicos antes mencionados, siendo su flujo de 34.8 HL/mes que corresponde a compensar el tanque de almacenamiento que hay en esta máquina cuyo volumen es 5.8 m^3, al considerar 5% de pérdida durante el día (dato práctico).

La cantidad de agua que ingresa a la Línea 3 es 79098.40 HL/mes (11.44 L/s) y la que sale es 63175.68 HL/mes (9.14 L/s), teniendo una pérdida en diferentes lugares de la Línea 3 en una cantidad de 15922.72 HL /mes (2.30 L/s), con estos resultados se tiene un porcentaje de 20.13% de agua que se pierde, este alto valor se debe a la pérdida de agua que se pierde en la lavadora de botellas en la zona de enjuague, cuya agua se manda a un tanque de almacenamiento junto a esta máquina, cuyo tamaño no es suficiente para almacenar todo el flujo de agua que entra y al uso desmedido de agua para la limpieza a través de mangueras por todo el piso de esta línea de producción.

Tabla 1. Parámetros de Contaminación Principales de los Efluentes Líquidos de la Línea 3 del Proceso de Embotellado

Análisis Físicos y Químicos	**Unidades**	**Lavadora de botellas**	**Lavadora de cajas**		**Pasteurizadora**	**Envasadora**	
			Salida 1	**Salida 2**		**Bomba vacío 1**	**Bomba vacío 2**
pH		12.51	8.13	8.25	8.08	7.74	7.69
Temperatura	°C	48.39	25.93	26.73	49.46	33.20	33.34
Caudal	L/s	6.39	0.48	0.40	1.13	0.41	0.33
DBO_5	mgO_2/L	251.05	16.45	9.36	24.46	75.46	100.49
DQO	mgO_2/L	2323.02	36.43	56.27	354.59	647.90	992.08
DQO/DBO_5		9.36	2.13	5.27	14.58	8.55	9.99
Sólidos suspendidos	mg/L	107.11	62.29	35.43	25.00	13.33	26.57

"Fuente: elaboración propia"; DBO_5 = Demanda Química de Oxígeno, DQO = Demanda Química de Oxígeno, pH = Potencial de Hidrógeno

Tabla 2. Parámetros de Contaminación Principales de los Efluentes Líquidos de la Línea 2 del Proceso de Embotellado

Análisis Físicos y Químicos	**Unidades**	**Lavadora de botellas**			**Envasadora**	**Pasteurizadora**			
		Salida A	**Salida C**	**Salida D**		**Salida 1**	**Salida 2**	**Salida 3**	**Salida 4**
pH		11.17	13.08	11.71	7.50	10.41	10.58	10.46	10.84
Temperatura	°C	51.28	53.72	38.45	26.06	47.11	62.88	53.65	48.98
Caudal	L/s	0.61	0.47	1.50	0.23	0.31	0.19	0.30	1.11
DBO_5	mgO_2/L	363.13	52.84	54.69	335.75	74.54	26.53	62.52	25.12
DQO	mgO_2/L	7664.15	283.00	244.50	2796.80	202.77	188.35	166.21	136.88
DQO/DBO_5		21.19	5.45	4.60	8.33	2.71	7.11	2.68	5.45
Sólidos suspendidos	mg/L	153.60	197.60	42.80	32.00	71.60	30.80	54.80	44.50

"Fuente: elaboración propia"; DBO_5 = Demanda Química de Oxígeno, DQO = Demanda Química de Oxígeno, pH = Potencial de Hidrógeno

Tabla 3. Parámetros de Contaminación Secundarios de los Efluentes Líquidos de la Línea 3 del Proceso de Embotellado

Análisis Físicos y Químicos	**Unidades**	**Lavadora de botellas**	**Lavadora de cajas**		**Pasteurizadora**	**Envasadora**	
			Salida 1	**Salida 2**		**Bomba vacío 1**	**Bomba vacío 2**
Volumen descarga	HL /día	3680.64	276.48	230.40	650.88	236.16	190.08
Índice	HL descarga por día /HL cerveza envasada diario	0.87	0.07	0.07	0.13	0.05	0.04
Alcalinidad parcial	ppm $CaCO_3$	693.32	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
Alcalinidad total	ppm $CaCO_3$	1108.24	194.89	187.93	136.73	179.56	182.14
Dureza cálcica	ppm $CaCO_3$	8.22	16.16	14.93	14.94	10.86	10.49
Dureza total	ppm $CaCO_3$	14.31	49.89	46.74	54.95	46.13	46.27
Sólidos totales	mg/L	2266.00	495.00	351.43	327.50	442.50	511.43
Sólidos disueltos	mg/L	2151.11	409.67	312.00	313.71	428.57	488.89
Sólidos sedimentables	ml/L	0.93	0.33	0.16	0.14	0.00	0.00

"Fuente: elaboración propia"; DBO_5 = Demanda Química de Oxígeno, DQO = Demanda Química de Oxígeno, pH = Potencial de Hidrógeno

Tabla 4. Parámetros de Contaminación Secundarios de los Efluentes Líquidos de la Línea 2 del Proceso de Embotellado

Análisis Físicos y Químicos	**Unidades**	**Lavadora de botellas**			**Envasadora**	**Pasteurizadora**			
		Salida A	**Salida C**	**Salida D**		**Salida 1**	**Salida 2**	**Salida 3**	**Salida 4**
Volumen descarga	HL / día	351.36	270.72	864.00	132.48	178.56	109.44	172.80	639.36
Índice	HL descarga por día /HL cerveza envasada diario	0.39	0.31	0.81	0.12	0.09	0.10	0.15	0.30
Alcalinidad parcial	ppm $CaCO_3$	320.59	1892.00	344.41	0.00	117.87	181.53	154.58	181.30
Alcalinidad total	ppm $CaCO_3$	642.56	2377.32	611.48	184.04	410.33	481.59	430.89	440.55
Dureza cálcica	ppm $CaCO_3$	20.60	11.47	9.47	36.64	11.27	8.13	11.67	16.33
Dureza total	ppm $CaCO_3$	44.24	16.60	23.67	133.27	30.33	13.67	28.00	41.07
Sólidos totales	mg/L	3550.00	2304.00	724.00	1422.50	484.00	648.00	628.00	646.67
Sólidos disueltos	mg/L	3375.00	2100.00	680.00	1377.50	412.80	616.40	569.60	600.00
Sólidos sedimentables	ml/L	1.74	42.8	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

"Fuente: elaboración propia"; DBO_5 = Demanda Química de Oxígeno, DQO = Demanda Química de Oxígeno, pH = Potencial de Hidrógeno

3.2.2. Balance de Masa de la Línea 2 del Proceso de Embotellado

Esta línea de producción es más pequeña que la anterior, razón por la cual genera solo 6967.38 HL/mes de cerveza envasada, por lo que se tiene una pérdida de cerveza de 189.71 HL/mes, cuyo porcentaje de pérdida es 2.57% producto de la ruptura de las botellas en la pasteurizadora principalmente y otros accidentes de trabajo como la ruptura de las botellas en la encajonadora, entre otros.

En la lavadora de botellas se coloca también sosa con una concentración del 50%, en una cantidad de 250 a 300 L/día (20 – 24 HL/mes), proveniente de un tanque de almacenamiento; en esta máquina se coloca agua general y ablandada. La lavadora de cajas utiliza agua general, y genera una salida de 110.08 HL/ mes. En esta línea de producción hay una sola envasadora, la cual utiliza agua general y ablandada, razón por la cual se genera un efluente líquido en un cantidad de 1059.84 HL/mes; a esta máquina se envía 7368.42 HL/mes de cerveza y otras bebidas, se manda al tanque de gobierno cerca de 211.33 HL/mes de cerveza y merma, lo cual constituye que hay un 2.86% de cerveza y merma recirculada. La pasteurizadora se la carga con agua general y durante la producción para nivelar los tanques utiliza el agua que viene de una cisterna cuyas dimensiones son: (profundidad = 1.40m, ancho = 1.01m y largo = 2.02m), que constituye un volumen de 2.86 m^3 (2860 L), y es la recuperación de un efluente líquido de la lavadora de botellas que está en la zona de enjuague (Salida D); en la pasteurizadora se generan 4 efluentes líquidos (Salida 1, 2, 3, 4), producto del reboso o derrame de los tanques de almacenamiento, los mismos que tienen un flujo de 8801.28 HL/mes y una elevada temperatura).

La cantidad de agua que ingresa a la Línea 2 es 23520.67 HL/mes (5.1 L/s) y sale 14947.84 HL/mes (3.24 L/s), teniendo una pérdida en diferentes lugares de la Línea 2 en una cantidad de 8572.83 HL/mes (1.86 L/s), con un porcentaje de pérdida de 36.44%, este alto porcentaje se debe principalmente al uso desmedido de limpieza a través de mangueras por todo el piso de esta línea de producción, como por el derrame de agua en los tanques de almacenamiento de la pasteurizadora.

3.2.3. Balance de Energía de la Línea 3 del Proceso de Embotellado

La entrada de vapor aparece cierto índice que la empresa maneja para facilidad de manejo y control del consumo del vapor, el valor de este índice es 24.75 Kg vapor/ HL netos envasados. El condensado

que tiene una temperatura de 91°C, que se recupera es de 10285.74 HL/mes (1028574 Kg/mes), que constituye un 92.64% de condensado recuperado, este condensado principalmente se lo recupera en la lavadora de botellas; se desperdicia unos 817.32 HL/mes (81731.67 Kg/mes) en la pasteurizadora debido a fugas en las tuberías, que corresponden a un 7.36% de pérdidas de condensado, cuya pérdida económica es de 9807.80 USD/año (817.32 USD/mes).

3.2.4. Balance de Energía de la Línea 2 del Proceso de Embotellado

En la Línea 2 se necesita 444810 Kg /mes de vapor a 80 psig (T° = 155.57°C), esta cantidad de vapor se reparte en la lavadora de botellas y pasteurizadora.
El condensado que se forma y se recupera con una temperatura de 91°C en la lavadora de botellas es de 4094.25 HL/mes (409424.67 Kg/mes), que constituye en un 92.04% de condensado recuperado, el cual se lo envía de vuelta al Proceso de Motrices para nuevamente transformarlo en vapor.
En esta línea de producción, se desperdicia 353.85 HL/mes (35385.33 Kg/mes) de condensado, el mismo que corresponde el 7.96% de condensado perdido, esto es debido a que el intercambiador de calor que se encuentra en la pasteurizadora es un circuito abierto, por donde el condensado que se forma se combina con el agua que se encuentra en los tanques de almacenamiento de la pasteurizadora. La pérdida económica es de 4246.24 USD /año (353.85 USD/mes).

3.2.5. Tiempo de Funcionamiento de las Máquinas en el Proceso de Embotellado

Como en el proceso de embotellado es continuo, las máquinas funcionan todo el día de producción, el cual empieza con el primer turno (7h00 a 15h00), luego viene el segundo turno (15h00 a 23h00), por lo que cada máquina de este proceso, funciona 16 horas diarias tanto en la Línea 3 como en la Línea 2.

La Línea 3 generalmente trabaja 3 días a la semana, 16 horas diarias, de lunes a viernes, lo que equivale a 192 horas al mes. El porcentaje del tiempo utilizado tiene un valor promedio de 99.39% con una desviación estándar de 0.005, lo que demuestra que todas las máquinas funcionan de forma normal y excelente, sin tener entonces que optimizar el proceso para ninguna de las máquinas de la Línea 3.

La Línea 2 generalmente trabaja 2 días a la semana, 16 horas diarias, de lunes a viernes, lo que equivale a 128 horas por mes. E porcentaje del tiempo utilizado tiene un valor promedio de 99.50% con una desviación estándar de 0.004, lo que demuestra que todas las máquinas funcionan de forma normal, sin tener entonces que optimizar el proceso para ninguna de las máquinas de la Línea 2.

3.2.6. Propiedades Físico-Químicas del Agua que Ingresa al Proceso de Embotellado

El agua general tiene un valor de alcalinidad de 195 ppm $CaCO_3$ con una desviación estándar de 1, 123.3 ppm $CaCO_3$ de dureza con una dispersión de 7.51 y el valor del pH es 7.5 con una desviación estándar de 0.08.
El agua ablandada tiene un valor de alcalinidad de 184.7 ppm $CaCO_3$ con una desviación estándar de 1.53, 2.7 ppm $CaCO_3$ de dureza con una dispersión de 1.15 y el valor del pH es 7.5 con una desviación estándar de 0.05.

3.2.7. Discusión de Resultados de los Parámetros de Contaminación

De acuerdo a los resultados de los análisis que se encuentran en las tablas 1, 2, 3, 4, se define las características que posee cada efluente líquido generado en el proceso de embotellado.

En la Línea 3, el valor del pH del efluente generado en la lavadora de botellas que se sale del valor máximo permisible con un valor de 12.51, tiene mayor valor de DBO_5 y DQO que el resto de los efluentes. En la Línea 2, El efluente líquido de la salida C de la lavadora de botellas es el más básico ya que tiene un valor de pH 13.08, Los efluentes que poseen mayor DBO_5, es el de la salida A de la lavadora de botellas y el de la envasadora, El efluente líquido en la salida A de la lavadora de botellas tiene un valor de DQO muy superior a los demás efluentes.

3.2.8. Selección de los Efluentes Líquidos que pueden ser Recuperados en el Proceso de Embotellado

De acuerdo a los resultados de los análisis, se selecciona los efluentes líquidos que pueden ser recuperados en el proceso de embotellado tanto en la Línea 3 como en la Línea 2; se consideran algunos de

los parámetros de contaminación principales como son: caudal, DQO, DBO_5, sólidos suspendidos y el pH para asegurar la compatibilidad que traen consigo los efluentes líquidos seleccionados al momento de mezclarse en el tanque y cisterna de recuperación.

Los efluentes líquidos que van a ser recuperados y reutilizados, son aquellos que poseen la menor cantidad de carga con relación al valor del caudal, DBO_5 y DQO.
En la Línea 3 se tiene los siguientes efluentes líquidos: lavadora de cajas salidas 1-2, y pasteurizadora. En la Línea 2 se tiene los siguientes efluentes líquidos: pasteurizadora salidas 1-2-3 y 4.

3.2.9. Determinación y Diseño de los Equipos para la Recuperación y Reutilización de los Efluentes Líquidos en el Proceso de Embotellado

a. Sistema de Recuperación y Reutilización para la Línea 3

Para la Línea 3, los efluentes van a ser llevados con ayuda de tubería y bombas primero a una torre de enfriamiento [10] para bajar su temperatura desde 39°C a 28°C, luego esta agua enfriada se envía a un tanque de almacenamiento, el cual tiene una capacidad de 3000L [11]. El agua que se va a reutilizar va al tanque de almacenamiento de la lavadora de cajas y a los tanques de almacenamiento en la pasteurizadora, para enfriamiento y nivelación de estos.

El tiempo que tiene que estar abierta completamente la válvula de agua general es de 71 min. (1h 11min), el tiempo de retención del agua recuperada en el relleno de la torre de enfriamiento es 4.97 min. y el tiempo de retención para un volumen de 1500 litros de agua recuperada en el tanque de recirculación es 12.44 min. (12min. 26seg.).

b. Sistema de Recuperación y Reutilización para la Línea 2

Para la Línea 2, los efluentes líquidos, van a ser llevados con la ayuda de tuberías y bombas primero a una torre de enfriamiento [10] para bajar su temperatura desde 51°C a 38°C, luego esta agua enfriada se envía a una cisterna que se encuentra en la parte superior a lado de la Línea 1 la cual está fuera de servicio; a esta cisterna llega agua proveniente de otra cisterna que almacena agua del efluente líquido de la salida D en la lavadora de botellas; a este efluente líquido se lo va a recircular mediante un circuito interno en la lavadora de botellas para que esta agua vaya al tanque cero (zona de pre-lavado) de la misma máquina. El agua recuperada se la envía con la ayuda de una bomba desde la cisterna a los tanques de almacenamiento de la lavadora de cajas y pasteurizadora, para enfriamiento y nivelación de estos [11].

El tiempo que tiene que estar abierta completamente la válvula de agua general es de 77.95 min. (1h 18 min.), el tiempo de retención del agua recuperada en contacto con el relleno de la torre de enfriamiento es 3.57 min y el tiempo retención para un volumen de 3140 litros de agua recuperada en la cisterna es 27.44 min. (13min 6seg.).

3.2.10. Evaluación Económica

a. Beneficio Económico de la Empresa al realizar la Disminución de los Efluentes Líquidos en el Proceso de Embotellado

Al realizar la disminución de los efluentes líquidos por medio de la recuperación y reutilización se tienen los siguientes beneficios:
Cantidad de agua general ahorrada: Se ahorra alrededor de 228965.76 Hl. /año de agua general.
Cantidad de agua residual tratada ahorrada: Se ahorra 166717,44 HL/año de agua residual tratada en la Línea 3 y 105615,36 HL/año de agua residual tratada en la Línea 2, dando un total 272332,80 HL/año de agua residual tratada.
Beneficio económico por el ahorro de agua general y agua residual tratada: El precio del agua general es de 0.24 USD/m^3 y del agua residual tratada es 0.15 USD /m^3. (Costos nominales que tiene la empresa). Este beneficio se observa en la tabla 5.

Tabla 5. Beneficio Económico por el Ahorro de Agua General y Agua Residual Tratada

INGRESOS POR RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN				
	Ahorro Mensual	**Ahorro Anual**	**Unidades**	**Costo USD/año**
Agua	19080,48	228965,76	HL	5495,18
Agua residual tratada				
Línea 3	13893,12	166717,44	HL	
Línea 2	8801,28	105615,36	HL	
Total agua residual	22694,40	272332,80	HL	4084,99
			Total	9580,17

"Fuente: elaboración propia"; HL = Hectolitros

b. Análisis Económico o Financiero

La inversión que se realiza por la adquisición de los equipos y otros gastos es 13828,20 USD, la misma que se recupera en 2.22 años (2 años 2 meses 13 días). Los parámetros de rentabilidad del proyecto se aprecian en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados del Análisis Económico y del Flujo de Caja Neto del Proyecto

PARÁMETROS PARA ESTIMAR LA RENTABILIDAD DEL PROYECTO		
VALOR ACTUAL NETO (VAN)	15423,25	USD
TASA NETA DE RETORNO (% /año)	18,59	%
CAPITAL TOTAL DESCONTADO	13828,20	USD
TASA INTERNA DE RETORNO (TIR)	42,28	%
TIEMPO DE PAGO DE LA INVERSIÓN	2,22	años
FRACCIÓN DE PAGO NETO	0,22	
TIEMPO DE VIDA	5,00	años
TIEMPO DE OPERACIÓN	4,00	años

"Fuente: elaboración propia"; VAN = Valor Actual Neto, TIR = Tasa Interna de Retorno

c. Análisis de Sensibilidad con respecto al Valor Actual Neto (VAN) y de la Tasa Interna de Retorno (TIR)

En el caso cuando solo se toma en cuenta el ahorro de agua general, a pesar de que su tasa interna de retorno es mayor a la tasa atractiva de retorno (12.17%), el valor de su VAN es bajo (2023.83 USD).
Cuando se toma en cuenta el ahorro tanto del agua general y del agua residual tratada se obtiene un TIR del 42.28% y su valor actual neto es de 15423.25 USD.
La diferencia entre los valores del VAN respecto al primer caso donde solo se ahorra agua general y el segundo caso considerando también el ahorro de agua residual tratada es 13399.42 USD, esto es debido a que el VAN del primer caso tiene un valor bajo, y la diferencia entre los valores del TIR es de un 30.11%.

4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El agua de reposición total para lograr un circuito cerrado en la Línea 3 es 0.07203 L/s (5976HL/año) y en la Línea 2 es 0.086 L/s (4756.80 HL/año), logrando un total de 10732.8 HL/año de agua de reposición. Esta agua de reposición es para mantener un volumen de 1500 litros del tanque de recuperación en la Línea 3 y 3140 L de la cisterna recuperadora en la Línea 2.

La cantidad de condensado que se pierde en la Línea 3 es 9807.84 HL/año (425.68 Kg/h), con una pérdida económica de 982.94 USD/año, y en la Línea 2 se pierde 4246.6 HL/año de condensado (276.45 Kg/h), con una pérdida económica de 425.57 USD/año. La pérdida económica total en las 2 líneas de producción es 1408.51 USD/año.

La cantidad de agua que se pierde en la Línea 3 es 191072.64 HL/año (2.30 L/s), este alto valor se debe a la pérdida de agua que se produce en la lavadora de botellas (zona de enjuague), cuya agua se manda a un tanque de almacenamiento junto a esta máquina, cuyo tamaño no es suficiente para almacenar todo el flujo de agua que entra y al uso desmedido de agua para la limpieza a través de mangueras por todo el piso de esta línea de producción.

La cantidad de agua que se pierde en la Línea 2 es 102873.96 HL/año (1.86 L/s), este valor se debe a la pérdida producto del derrame de agua en los tanques de almacenamiento de la pasteurizadora, así como también por el uso desmedido del agua para la limpieza a través de mangueras por todo el piso de esta línea de producción.

Tanto el criterio de la carga simple como la carga combinada nos indica que en la Línea 3, los efluentes de mayor poder de contaminación son los de la lavadora de botellas y los de las envasadoras, siendo los de menor grado de contaminación los efluentes líquidos de la pasteurizadora y los efluentes de la lavadora de cajas, en la Línea 2 los que constituyen de mayor grado contaminante son el efluente líquido de la salida A en la lavadora de botellas, el de la envasadora y el efluente de la salida C también en la lavadora de botellas, citando como los efluentes de menor poder de contaminación los 4 efluentes líquidos de la pasteurizadora y el efluente de la salida D en la lavadora de botellas.

El efluente líquido en la lavadora de botellas de la salida D (Línea 2) tiene valores de parámetros de contaminación principales aceptables como lo establece la Ordenanza Municipal, así como valores de carga simple y carga combinada de bajo poder contaminante, es por esto que se concluye que este

tipo de agua cumple los requisitos para su recuperación y reutilización, como se lo ha estado realizando.

Los efluentes líquidos a ser recuperados y reutilizados son: los efluentes líquidos de la lavadora de cajas y pasteurizadora en la Línea 3 y los 4 efluentes líquidos de la pasteurizadora en la Línea 2

El sistema sugerido para la recuperación y reutilización, cuenta con un tanque de almacenamiento de agua, cuya capacidad es de 3000 litros para la Línea 3 y una cisterna en la Línea 2 cuya capacidad es 6290 L, tanto el tanque como al cisterna son propiedad de la empresa, 2 torres de enfriamiento, tubería y bombas.

El tiempo de retención del agua recuperada al pasar el relleno de la torre de enfriamiento en la Línea 3 es de 4.97 min., mientras que en el relleno de la torre de enfriamiento en la Línea 2 es 3.57 min.

El tiempo de retención para un nivel de agua de 1500 L en el tanque de almacenamiento de la Línea 3 es 12.44 min., mientras que para un nivel de agua de 3140 L en la cisterna de la Línea 2 es 27.44 min.

El tiempo que tiene que abrirse completamente la válvula de agua general en la Línea 3 es de 1hora 11 minutos y en la Línea 2 es 1h 18 minutos, para luego de estos tiempos, cerrar parcialmente las válvulas de las máquinas donde se va a recircular, para permitir el ingreso solo de la cantidad de agua de reposición para cada línea de producción.

La cantidad de agua general ahorrada es 228965.76 HL/año, obteniendo un beneficio económico de 4740,08 USD/año. Este beneficio económico se lo realiza tomando en cuenta los costos o gastos operacionales adicionales.

Se ahorra 272332.80 HL/año de agua residual tratada, con esto se obtiene un beneficio económico de 3329.89 USD/año, tomando en cuenta los costos o gastos operacionales adicionales.

La inversión realizada es 13828.20 USD, la cual se recupera a los 2.22 años (2 años 2 meses 13 días), con un valor actual neto (VAN) de 15423.25 USD y una tasa interna de retorno (TIR) del 42.28%, que se calcula para un tiempo de vida útil de 5 años, con lo cual se concluye que el proyecto es factible y rentable, porque primeramente presenta un valor actual neto mayor que cero y su tasa interna de retorno es 9 veces mayor a la tasa media atractiva de retorno (TMRA) que ofrecen los bancos.

Tomando en cuenta en el análisis económico, el ahorro solamente de agua general se tiene un TIR de 12.17%, con un VAN de 2023.83 USD, en cambio tomando en cuenta el ahorro de agua general y agua residual tratada tenemos un TIR de 42.28% con un VAN de 15423.25 USD.

Con este proyecto se ayuda a la empresa, a través de la recuperación y reutilización de los efluentes líquidos, con cierto beneficio como es la optimización del tratamiento de aguas debido a la disminución del volumen de agua tratada.

Se obtiene también como beneficio ambiental, la disminución del consumo de agua.

REFERENCIAS

[1] American society of brewing chemists, "Methods o Analysis", 8th Edition, 1992, pp. 21-22.

[2] Apha, Awwa, Wpcf, "Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales", vol. 5220 B, C, Ediciones Diaz de Santos, S.A., Madrid, España, 1992,. pp. 5-14 – 5-15 – 5-17 – 5-18 – 5-19, 5210 B., pp. 5-4 – 5-12, 4500-O C., pp. 4-172 - 4-176, 4500-H+., pp. 4-106 – 4-115, 2550 A., pp. 2-88 – 2-89, 2540 B. pp. 2-80 – 2-81, 2540 C. pp. 2-81– 2-82 – 2-83, 2540 D. pp. 2-83– 2-84 – 2-85, 2540 F. pp. 2-86 – 2-87, 2320 A. pp. 2-38 – 2-39 – 2-40 – 2-41– 2-42– 2-43; 2340 B. pp. 2-57 – 2-58 – 2-59 – 2-60– 2-61– 2-62.

[3] División de control de calidad. Dpto. de control de calidad, "Técnicas de análisis de aguas", 1ra Ed., Bavaria - Colombia, 1999, p. 16.

[4] Jalil, J., "Folleto de alternativas de tratamiento de aguas de desecho industrial", 1ra Ed., 2002, pp. 15, 21.

[5] León, L.F., "Índice de calidad del agua, ica", Inf. # SH-9101/01, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 62550 Jiutepec, México, 1999, p. 36.

[6] Michalek, R., Lombardo, G., De Le Chesnaye, F., "Manual de capacitación de minimización de residuos", New York, 1996, pp. 1-15, 17-24.

[7] Muñoz, M., "Folleto de efluentes industriales", Unidad de Ingeniería Ambiental, Escuela Politécnica Nacional, 2000, pp. 1-6.

[8] R. Mujeriego. (1999, Jun 04). Técnicas de recuperación, distribución y reutilización de las aguas depuradas. [On line]. Available: http://www.Ictnet.es/conferencias.

[9] Nalco chemical company, "Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones", Tomo I, Sección 1 Capítulo I, Editorial Mc GRAW-HILL, México, 1995, pp. 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, Capítulo IV pp. 4-4, 4-5,4-7,4-18, 4-19,4-20 Tomo III, pp. G-1, G-3, G-4, G-5, G-8, G-10.

[10] Ocon García, J., Tojo Barreiro, G., "Problemas de ingeniería química, operaciones básicas", 1ra Ed., Tomo I, 1982, pp. 382-383-399-411.
[11] Perry, R.., "Perry's chemical engineers' handbook", 7th edition, tomo II, McGraw-Hill Companies, sección 6, 1999, pp. 6-4 – 6-8 – 6-13 - 6-39 – 6-41 – 6-42 – 6-56 – 6-111 – 6-113.
[12] Prats, D., "Conceptos generales sobre reutilización, calidad del agua y usos posibles", Universidad de Alicante, 1999, pp. 1-3.
[13] Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, "Producción más limpia (un paquete de recursos de capacitación)", 1ra ed., Ciudad de México, México, 1999, pp. 5-12, 30.
[14] Seminario sobre tratamiento de efluentes industriales, "Aplicaciones industriales", Editorial Latinreco S.A., 1993, pp.1-2.
[15] Urwin, R.., "Goulds pump manual", 4th Edition, Advertising Manager, Inc, 1983, pp. 285-291.

Efecto de la Irradiación Ultravioleta en la Actividad Enzimática de la Polifenoloxidasa y Peroxidasa y las Propiedades Fisicoquímicas del Jugo de dos Variedades de Naranjilla (*Solanumquitoense*Lam).

Samaniego E*, Ibarz A **, Ruales J*

**Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología (DECAB), Quito, Ecuador*
e-mail:jenny.ruales@epn.edu.ec
*** Escola Técnica Superior d'EnginyeriaAgrària, Xarta-UTPV, Agrotecnio Center, Universitat de Lleida, Lleida-España.*

Resumen:*Se estudió la influencia de la irradiación ultravioleta emitida por una lámpara de mercurio de 500 W de potencia nominal con un rango de emisión de 250 a 740 nm, sobre las propiedades fisicoquímicas del zumo de naranjilla: pH, color, contenido de sólidos solubles (ºBrix), compuestos fenólicos totales, azúcares y, contenido de vitamina C; así como sobre la actividad enzimática de la polifenoloxidasa (PPO) y peroxidasa (POD) de las variedades Híbrida y Dulce en 480 min de irradiación. El pH, ºBrix, vitamina C, compuestos fenólicos totales y actividad de POD no se vieron alterados por el proceso de irradiación en ninguna de las dos variedades. El contenido de azúcares totales aumentó 88,5 % y 30 % en el jugo de las variedades Híbrida y Dulce, respectivamente. Con respecto al color, el valor de L disminuyó 14 % en el jugo de la variedad Híbrida, los parámetros a y b de color no se vieron alterados por el proceso en ninguna de las dos variedades del jugo de naranjilla. La actividad enzimática de la PPO disminuyó 45,8 % en 270 min y 34,8 % en 150 min de exposición a irradiación en el jugo de las variedades Híbrida y Dulce, respectivamente.*

Palabras clave:*Luz UV, actividad de enzimas, PPO, POD, compuestos solubles fenólicos totales, azúcares, color, vitamina C.*

Abstract:*In this work, it was sudied the effect of UV radiation produced by a Hg lamp of 500 W, nominal power with the emission range between 250 to 740 nm, on the physico-chemical properties of naranjilla juice: pH, colour, ºBrix, total soluble phenolic compounds, sugars, vitamin , as well as on the enzymatic activity of polifenoloxidase (PPO) and peroxidase (POD) of two varieties Híbrida and Dulce, at 480 min of radiation. The pH, ºBrix, vitamin C, total soluble phenolic compounds and POD activity this not change due to the radiation process in both varieties. The content of sugars increased 88,5 % and 30 % in the juice of Hibrida and Dulce, respectively. Regarding to the colour, the L value decreased 14 % in naranjilla juice of Hibrida variety. The other color parameters a and b, were not affected by the radiation treatment. The enzymatic activity of PPO decreased 45,8 % after 270 min and 34,8 % after 150 min of radiation on the juice of both varieties, Híbrida and Dulce, respectively.*

Keywords:*UV-light, enzymatic activity, PPO, POD, total soluble phenolic compounds, sugars, colour, vitamin C.*

1 INTRODUCCION

Debido a la tendencia de los consumidores a adquirir alimentos frescos, mínimamente procesados y sin aditivos químicos, tecnologías emergentes han surgido en el procesamiento de los alimentos y entre ellas, por ejemplo, el uso de irradiación UV, se encuentran en su apogeo. Esta técnica es ambientalmente amigable, económicamente aceptable y fácil de aplicar, tomando en cuenta las debidas precauciones [1].

Para que el proceso de irradiación tenga éxito, es necesario que el flujo del líquido a tratarse sea turbulento. Esto aumenta la probabilidad de que los rayos UV incidan sobre la superficie del mismo, ya que la luz UV posee baja capacidad de penetración. En agua destilada pierde 30 % de su intensidad a 40 cm de la superficie, en agua de mar pierde la misma cantidad a 10 cm de la superficie [1]y en los jugos la penetración es de 1 mm para el 90 % de su absorción [2]. Para que el proceso produzca los efectos deseados, no deben existir sólidos en suspensión que atenúen la irradiación [3].

La principal aplicación de la irradiación UV en la industria alimenticia, se enfoca en su poder germicida, especialmente a longitudes de onda entre los 220 y 300 nm. El tratamiento de bebidas alimenticias posee ciertas diferencias con el tratamiento de aguas. Al trabajar con jugos se debe tener en cuenta que la transmitancia de los mismos es baja en comparación con la del agua [4].

En zumos de frutas, la irradiación UV se aplica con la ventaja de que se pueden conservar los contenidos de vitaminas A, B, C y E, que cuando se aplica un tratamiento térmico [1, 3].

Los datos cinéticos de la variación de las propiedades fisicoquímicas del líquido a tratarse han sido utilizados para desarrollar modelos cinéticos, y para el diseño apropiado del equipo de tratamiento UV. Las propiedades físicas del zumo,

como la densidad y viscosidad, afectan la configuración del fluido. Los autores de las referencias[4, 5, 6]demostraron que el pH, la temperatura y los ºBrix de los jugos, por sí solos no afectaron el proceso de irradiación UV en la inactivación de *E. coli* utilizando un reactor de flujo laminar, Los autores de[7]concluyeron que la eficacia del proceso de irradiación UV no se ve afectada por condiciones como temperatura, pH y materia orgánica reactiva, pero influyen en las propiedades ópticas del fluido. Dichas propiedades son termo-dependientes, por lo cual la temperatura tiene especial influencia sobre ellas [4]

Existen relativamente pocos estudios acerca de la influencia de la irradiación UV en la actividad enzimática en los zumos de frutas. El pardeamiento enzimático es un mecanismo en donde enzimas, principalmente polifenoloxidasa (PPO), son liberadas después de modificar físicamente al alimento, y las enzimas al entrar en contacto con el oxígeno y los sustratos fenólicos de la matriz alimentaria, reaccionan para formar compuestos rojos, pardos y negros [8]

La peroxidasa (POD) en las plantas es una respuesta de defensa al estrés que estas puedan sufrir. Esta enzima reduce el peróxido de hidrógeno en presencia de un electrón donador, el cual puede ser un compuesto fenólico o un ascorbato que actúe como donador de protones. Si el donador de protones es un compuesto fenólico se obtienen quinonas, que reaccionan para obtener polímeros pardos. Si el donador de protones es ascorbato no se obtiene pardeamiento, por lo cual, dependiendo del donador de protones se obtiene o no coloración [9, 10].

La naranjilla es una fruta de sabor y aroma especial, y muy aceptada por adultos, jóvenes y niños, originaria de los países Andinos, específicamente del sur de Colombia, Ecuador y Perú. La misma está considerada como una fruta tropical que no ha logrado ser exportada exitosamente; sin embargo, tiene un valor económico muy prometedor, a pesar de varios intentos sin lograr el éxito esperado. Se ha tratado de enlatar su jugo, pero con pérdidas significativas de sus propiedades sensoriales. Por otro lado, su cultivo está severamente limitado por su requerimiento climático y su susceptibilidad al ataque de hongos [11, 12, 13].

La variedad tradicional de naranjilla en el Ecuador es la "dulce", la misma que posee excelente aroma y sabor, pero lamentablemente es altamente perecible. La pulpa de la fruta se pardea extremadamente rápido, es por ello que el consumo del jugo de naranjilla se reduce a un mercado interno, por lo cual se hace necesario buscar una forma de reducir estos factores para crear la posibilidad de exportación[14].

La naranjilla contiene compuestos fenólicos y carotenoides que son de interés para la salud de los consumidores[15]

El objetivo del presente trabajo es estudiar la inactivación de las enzimas PPO y POD de jugos de naranjilla de las variedades Híbrida y Dulce utilizando un tratamiento de radición UV-visible Asimismo, se estudia el efecto que este tipo de tratamiento produce en otros parámetros de estos jugos, tales como pH, contenido en sólidos solubles, vitamina C, compuestos fenólicos y parámetros colorimétricos.

2 . METODOLOGÍA

2.1 Obtención y procesamiento del zumo

El zumo se obtuvo a partir de dos variedades de naranjillas (Híbrida y Dulce) provenientes de supermercados locales de Quito-Ecuador, a las cuales se retiró el pedúnculo y se realizó un lavado con agua potable a 18 ºC. Luego se procedió a triturarlas en una licuadora Oster a 12000 rpm durante 3 min. A continuación se separaron los sólidos en suspensión utilizando un filtro con tamaño de poro de 1 mm de diámetro, luego de lo cual, con el fin de clarificar el zumo, se procedió a realizar una centrifugación del zumo filtrado, a 4 ºC en un equipoThermoScientific IEC CL31R Multispeed a 8000 rpm durante 30 min.

Posterior a la centrifugación, se tomó el sobrenadante para realizar la irradiación. El jugo clarificado fue almacenado en porciones de 1 L para cada variedad y conservado en congelación a -17 ºC en recipientes de polietileno hasta ser irradiado.

El jugo fue descongelado manteniéndolo a 4 ºC durante 8 h. El proceso de irradiación se llevó a cabo durante 480 min en un fotorreactor plano (Fig. 2) de metacrilato negro, cuyas medidas fueron 50×80×40 cm.

El zumo se colocó en una celda de metacrilato transparente de 25×20×5 cm. El sistema estaba provisto de lámpara de mercurio de presión media de marca UshioAmerica Inc. MHL 12", de 500 W de potencia nominal misma que equivale a la Philips HPM-12, que se ubicó a una altura de 22,4 cm de la superficie del jugo a irradiar. Elintervalo de longitud de onda de la lámpara fue de 250 a 740 nm, cuyo espectro de emisión se muestra en la Fig. 1.

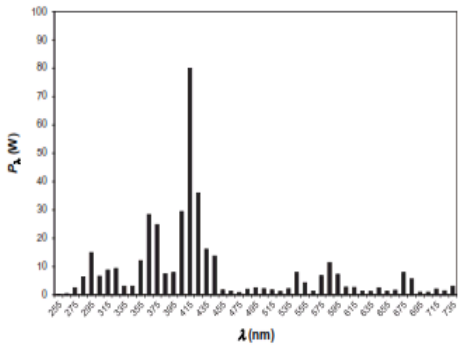


Figura 1.- Espectro de emisión de la lámpara Philips HPM-12 (equivalente a UshioAmerica Inc. MHL 12"). P_λ es la potencia de emisión a la longitud de onda λ.
[16]

La altura del líquido en la celda fue de 2 cm, la temperatura fue mantenida a 25 ºC con ayuda de un serpentín de cobre para el enfriamiento, a través del cual se hizo circular agua fría (4^{o}C). El jugo permaneció en régimen agitado, a la máxima turbulencia posible, para que la concentración de componentes del jugo sea uniforme en toda la masa del fluido, con ayuda de un sistema múltiple de agitación de

cinco puntos, conformado por agitadores magnéticos de diámetro igual a 0,034 m y a una velocidad de rotación de 175,43 rpm. El intervalo del tiempo de irradiación del jugo se estableció de 0 a 480 min, evaluándose periódicamente el grado de inactivación enzimático, cada 30 minutos, para observar el comportamiento enzimático conforme el aumento del tiempo de irradiación y así establecer un valor óptimo de tiempo de procesamiento

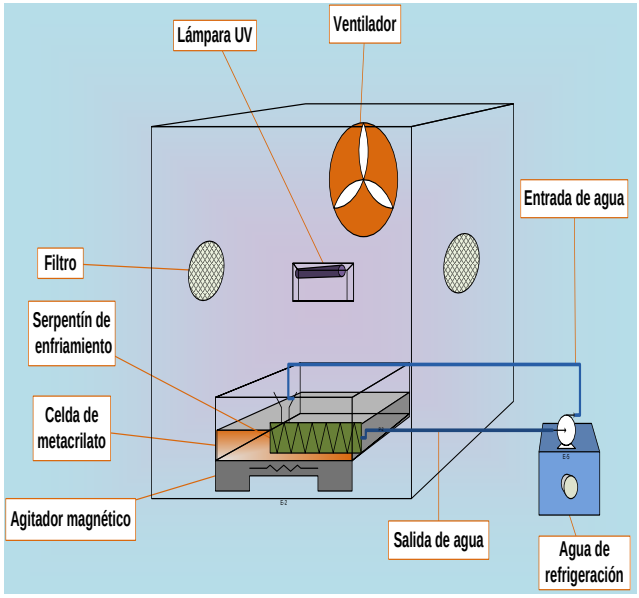


Figura 2. Esquema del fotorreactor plano para irradiación UV.

Una vez introducida la muestra en el fotorreactor se tomaron alícuotas de 20 mL del jugo, antes, durante y después del proceso de irradiación, para realizar los análisis requeridos. Las alícuotas se tomaron cada 30 min, desde los 0 min hasta los 480 min.

2.2 Análisis fisicoquímicos y cuantificación de actividad enzimática

Los análisis fisicoquímicos se realizaron en tres experimentos, y cada uno de ellos se realizó por triplicado.
El pH fue medido con un pHmetro WTW.
El color fue determinado con un colorímetro MINOLTA en parámetros de: *L*, que representa luminosidad, un valor de *L* bajo indica colores opacos, y por el contrario, un valor de *L* alto muestra colores claros; *a*, que indica la posición entre rojo y verde, valores negativos indican tono verde, y valores positivos indican color rojo; y *b*, que muestra el color entre amarillo y azul, valores negativos tienden la muestra hacia el azul y valores positivos hacia el amarillo. Para la determinación del color se tomaron 10 mL de muestra, que fue introducida en vaso de precipitación de 50 mL apoyado sobre el blanco de calibración del equipo. Sobre la superficie del vaso se colocó la punta del colorímetro y se realizó la medida.

El contenido de sólidos solubles se evaluó con base en el método 932.12[17], con un refractómetro ATAGO HSR-500 que posee una escala ºBrix de 0,0 a 90,0 %, con precisión de 0,1 ºBrix. Los compuestos fenólicos totales fueron evaluados mediante el método de Folin[18]

El contenido de azúcares totales y reductores se analizaron usando el ácido dinitrosalicílico aplicando el método descrito por [19].

El contenido de vitamina C se evaluó mediante yodometría[20]. Los análisis enzimáticos son el resultado de diez experimentaciones, cada una de ellas se realizó por duplicado.

Para determinar la actividad enzimática de la polifenoloxidasa (PPO) se adicionó en un tubo de ensayo 0,3 mL de una solución de 4-metilcatecol 0,1 M y 9,6 mL de una solución buffer de pH 6, 0,2 M, se estabilizó la temperatura a 30 ºC y se colocó 1 mL de extracto enzimático, se colocó la mezcla rápidamente en un espectrofotómetro UV-VIS Labomed Inc. y se midió la absorbancia a 420 nm cada 3 s durante 3 min. La actividad enzimática en [U/mL] se definió como la cantidad de enzima que causa el incremento de una unidad de absorbancia a 420 nm en 3 min[21].
Para determinar la actividad enzimática de la peroxidasa (POD) se adicionó en un tubo de ensayo 2 mL de agua destilada, 0,32 mL de buffer pH 6, 0,1 M, 0,32 mL de una solución de pyrogallol 0,1 M y 0,16 mL de una solución de peróxido de hidrógeno 0,5 % (p/p). Se estabilizó la temperatura de la mezcla en un baño maría a 20 ºC para luego adicionar 1 mL de extracto enzimático. Se realizó la lectura de la absorbancia a 420 nm cada 3 s durante 3 min, en un espectrofotómetro UV-VIS Labomed Inc. Una unidad [U/mL] fue definida como la cantidad de enzima que forma 1 mg de purpurogallin a partir de pyrogallol en 3 min [16]

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades fisicoquímicas

El proceso de irradiación provocó una concentración del jugo del 49,4 % para la variedad Híbrida y del 22,7 % para la Dulce, lo cual se evidencia en el contenido de sólidos solubles (ºBrix), tal como se puede observar en la Fig. 3. Dicha concentración puede deberse a la evaporación del agua presente en el zumo, ya que las condiciones a las que se da el proceso de irradiación la favorecen.

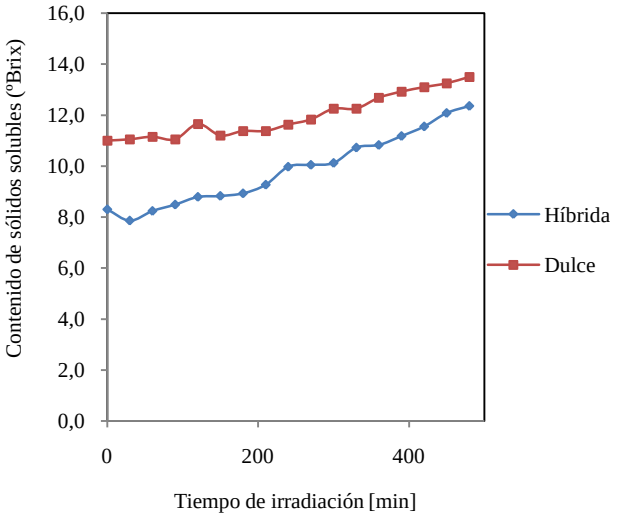


Figura. 3. Contenido de sólidos solubles en el zumo de naranjilla de las variedades Híbrida y Dulce enfunción del tiempo de irradiación (n=3)

El pH, y los compuestos fenólicos totales no se vieron afectados por el proceso en ninguna de las dos variedades del jugo, lo cual se evidencia con los valores mostrados en la Tabla 1. Esto concuerda con los resultados obtenidos por [16]en zumo de manzana.

El proceso de irradiación provoca una pérdida de luminosidad (*L*) del 14 % en el jugo de variedad híbrida, lo cual difiere de los resultados obtenidos para el zumo de manzana, en donde este parámetro aumentaba conforme lo hacía el tiempo de irradiación. Los otros parámetros de color *a* y *b* no fueron afectados por la irradiación en ninguna de las dos variedades, lo cual se observa en la Fig.4 y se ratifica con los valores de p obtenidos mediante el método LSD, con 95 % de confianza, mostrados en las leyendas de dicha figura.

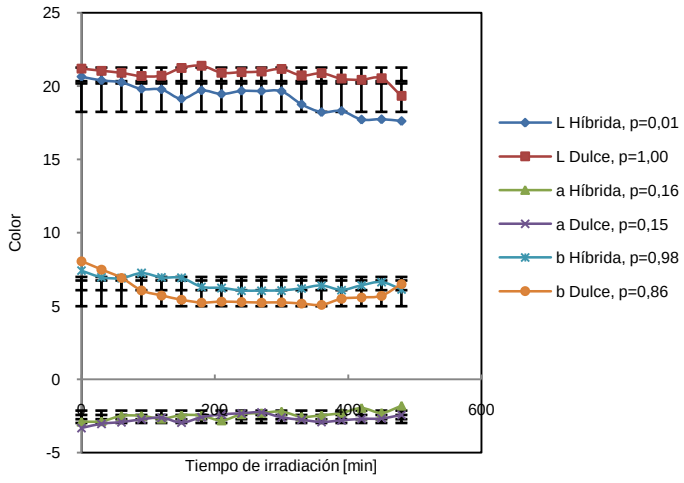


Figura. 4. Valores de p y color en parámetros de L, a, b del zumo de naranjilla en función del tiempo de irradiación

En el trabajo realizado por [16], se observó un decremento de vitamina C al aumentar el tiempo de irradiación, lo cual no ocurre en el presente trabajo, ya que no se observó una variación estadísticamente significativa de este parámetro durante los 480 min de irradiación, debido a que el valor de p>0,05 (método LSD, 95 % de confianza) para vitamina C, presentado en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del jugo de naranjilla en función del tiempo de irradiación

Variedad de naranjilla	**Híbrida**		**Dulce**	
t irrad [min]	**0**	**480**	**0**	**480**
pH	3,19±0,21	3,03±0,11	2,87±0,07	2,77±0,01
ºBrix	8,3±0	12,4±1,41	11,0±0	13,5±0,14
Polifenoles solubles totales [mg ácido gálico/g de zumo]	17,52±1,97	16,91±1,50	22,02±2,74	21,85±3,26
Vit. C [mg/L]; p>0,05	291,71±0	318,85±1,43E-2	429,32±0	549,94±5,34E-03
Azúcarestotales (% aumento)	88,5		30	

Promedio ± desviación estándar (n=3)

Esto puede deberse al hecho de que el zumo de naranjilla posee pigmentos que absorben radiación en la misma longitud de onda que la vitamina C (260 nm), provocando un efecto fotoprotector sobre este parámetro.

El contenido de azúcares totales aumentó 88,5 % y 30 % en el jugo de la variedad Híbrida y Dulce, respectivamente. Esto puede deberse a que la irradiación degrada los polisacáridos del zumo como fructosa, celulosa, pectina, lignina y almidón en azúcares simples como glucosa, además de que el zumo sufre una concentración durante el proceso de irradiación lo cual se evidenció en la determinación de los ºBrix, por lo tanto, es de esperar que este parámetro aumente debido a que se tiene un zumo concentrado 49,4 % para la variedad Híbrida y 22,7 % en la variedad Dulce

3.2 ActividadEnzimática

La actividad de la peroxidasa (POD) no fue afectada por el proceso hasta los 480 min de irradiación UV, pierde sentido el seguir realizando el proceso a un tiempo mayor debido a que las propiedades sensoriales del zumo se encuentran deterioradas y el principal objetivo de la experimentación fue inactivar las enzimas de manera que las propiedades organolépticas del jugo se vean mínimamente afectadas. Aunque la irradiación UV tiene un efecto positivo en la inactivación del zumo de manzana. La matriz que compone un zumo es diferente en cada uno de ellos, por esta razón no se observó inactivación en el de naranjilla, pero es probable que se pueda utilizar el mismo procedimiento en otra fruta.

Se debe tomar en cuenta que el zumo sufre un proceso de concentración, por lo cual es probable que la actividad enzimática medida se encuentre concentrada. Los valores tomados en el zumo de naranjilla de ambas variedades sin

tomar en cuenta el factor de concentración se muestran en la Fig.5.

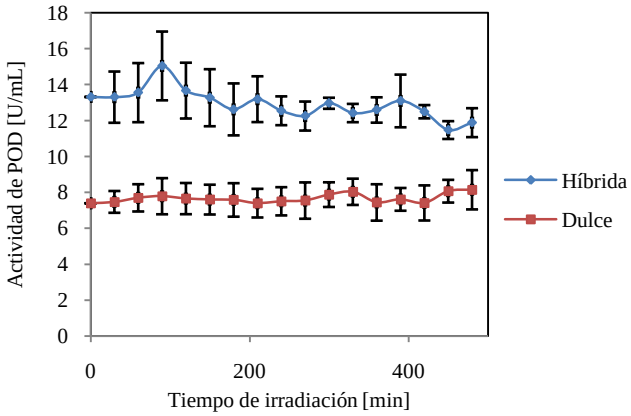


Figura 5. Actividad promedio de POD de 10 irradiaciones en función del tiempo de irradiación en zumo de naranjilla Híbrida y Dulce

Los resultados obtenidos en cuanto a la actividad de POD difieren de los encontrados por [16], en donde se inactivó dicha enzima a los 15 min de irradiación en el zumo de manzana. En el presente estudio no se logra la inactivación enzimática de POD después de 480 min de irradiación UV. La posible causa puede ser que la actividad de POD en el jugo de naranjilla es 190 veces más alta que la del jugo de manzana, en la variedad Híbrida, y 106 veces en la Dulce. Hay que tomar en cuenta que el comportamiento enzimático es diferente para cada fruta, ya que éste depende de la matriz que conforma el alimento en sí.

En el trabajo presentado por [16]se inactiva la PPO después de 100 min de irradiación UV. En el presente estudio se logra inactivar la PPO en el zumo de naranjilla Híbrida hasta el 45,8 % en 270 min de irradiación, y en el de naranjilla Dulce hasta el 34,8 % en 150 min de irradiación, después de lo cual no se logra inactivar más la enzima hasta los 480 min de irradiación. Estose puedeobservar en la Fig. 6.

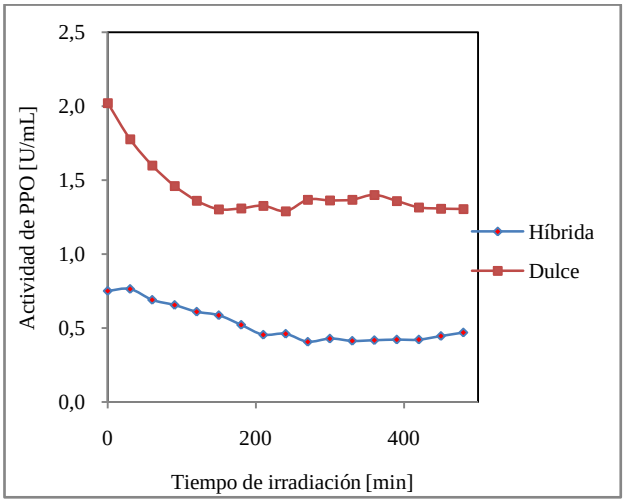


Figura 6. Actividad promedio de PPO de 10 irradiaciones en función del tiempo de irradiación en zumo de naranjilla híbrida y dulce

De la Fig. 6 se determinaron las ecuaciones de la actividad enzimática de PPO en función del tiempo de irradiación mediante una regresión lineal. La ecuación 1 determina el comportamiento de PPO en función del tiempo para el jugo de naranjilla Híbrida, y la ecuación 2 del zumo de naranjilla Dulce.

$$PPO = 0{,}77 - 1{,}40^{-3} \times tiempo \qquad (1)$$

$$PPO = 1{,}94 - 4{,}70^{-3} \times tiempo \qquad (2)$$

Los valores del coeficiente de determinación R^2 fueron 0,97 y 0,95 para las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

4 CONCLUSIONES

El proceso de irradiación ultravioleta ocasionó una concentración del zumo de naranjilla del 49,4 % en la variedad Híbrida y del 22,7 % en la Dulce, lo cual se evidencia en el contenido de sólidos solubles (ºBrix). El proceso no fue efectivo en la inactivación enzimática de la POD y PPO en el zumo de naranjilla. La POD no se vio alterada en 480 min de irradiación. La PPO se inactivó 45,8 % en 270 min de irradiación en el zumo de naranjilla Híbrida y 34,8 % en 150 min de irradiación en el zumo de naranjilla Dulce. El contenido de sólidos solubles, vitamina C, pH y polifenoles solubles totales no se vieron afectados por el proceso de irradiación. El contenido de azúcares totales aumentó, presentando una variación de 88,5 % y 30,0 % en el jugo de naranjilla Híbrida y Dulce respectivamente. La luminosidad L disminuyó 14 % en el zumo de naranjilla Híbrida.

5 REFERENCIAS

[1] T. Bintsis, E. Litopoulou-Tzanetaki and R. Robinson, "Existing and potential applications of ultraviolet ligth - a critical review," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 80, no. 1, pp. 637-643, 2000.

[2] J. Guerrero and G. Barbosa, "Review: Advantages and Limitations on Processing Foods by UV Light," *Food Science and Technology International*, vol. 10, no. 1, pp. 137, 138, 2004.

[3] E. Ortega, Non-thermal Food Engineering Operations, Chihuahua: Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2012, pp. 212,219, 222-227.

[4] T. Koutchma, "Advances in Ultraviolet Light Technology for Non-thermal Processing of Liquid Foods," *Food Bioprocess Technol*, vol. 2, no. 1, pp. 141, 143, 144, 145, 147, 148, 2009.

[5] M. S. J. C. B. Ngadi, «Kinetics of ultravioletlight inactivation of Escherichia coli O157:H7 in liquid foods,» *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 83, pp. 1551-1555, 2003.

[6] E. J. L. M. K. S. B. Murakami, «Factors affecting the ultraviolet inactivation of Escherichia coli K12 in apple juice and a model system,» *Journal of Food Process Engineering*, vol. 29, pp. 53-71, 2006.

[7] W. A. M. B. E. F. M. G. J. Hijnen, «Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water:,» *Water Research*, pp. 3-22, 2006.

[8] N. El-Shimid, "Control of enzimatic browning in apple slices by usingascorbic acid undre different conditions," *Plant Foods for Human Nutrition*, vol. 43, 1993.

[9] Y. Gómez, C. Narváez and L. Sánchez, "Inhibición De Lesiones Por Frío De Pitaya Amarilla (Acanthocereus Pitajaya) A Través Del Choque Térmico: Catalasa, Peroxidasa Y Polifenoloxidasa," *Acta biol. Colomb.*, vol. 13, no. 1, p. 97, 2008.

[10] S. Kwak, S. Kim, M. Lee, K. Jung, I. Park and J. Liu, "Acidic Peroxidases from Suspension-Cultures of Sweet Potato," *Phytochemistry*, vol. 39, no. 5, p. 981, 1995.

[11] C. Heiser, "Ethnobotany of the Naranjilla (Solanum quitoense) and its Relatives," *Economic Botany*, vol. 39, 1985.

[12] R. Hendrix, R. Litz and K. Bruce, "In vitroorganogenesis and plant generation from leaves of Solanum candidum Lindl., S. quitoense Lam (naranjilla) and S. sessiliflorm Dunal.," *Plant Cell, Tissue and Organ Culture.*, vol. 11, 1987.

[13] IICA, Guía practica de manejo agronómico, cosecha, poscosecha y procesamiento de naranjilla, Managua: Funjides, 2007, pp. 5, 11, 13, 32, 34.

[14] CONCOPE Consorcio de Gobiernos autónomos Provinciales del Ecuador, «CONCOPE,» 2001. [En línea]. Available: http://www.concope.gov.ec/Ecuaterritorial/paginas/Apoyo_Agro/Tecnologia_ininnovaci/Agricola/Cultivos_No_Tradicionales/naranjulla/index_naranjilla.htm. [Último acceso: 15 Octubre 2011].

[15] A. Gance, P. Alter, C. Dhuique-Mayer, J. Ruales and F. Vaillant, "Identifying carotenoids and phenolic compounds in naranjilla (Solanum quitoense Lam var. Puyo hibrid), an Andean fruit," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 56, no. 24, pp. 11892-11899, 2008.

[16] V. Falguera, J. Pagán and A. Ibarz, "Effect of UV irradiation on enzymatic activities and physicochemical properties of apple juices from different varieties," *Food Science and Technology*, vol. 44, no. 1, pp. 115-119, 2011.

[17] AOAC Oficial Methods of Analysis of AOAC International, Fruits and Fruit Products, 18 ed., Gaithersburg: AOAC INTERNATIONAL, 2007.

[18] K. Slinkard and V. Singleton, "Total Phenols Analysis: Automation and comparision with Manual Methods," *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 28, no. 1, p. 49, 1977.

[19] G. L. Miller, "Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar," *Analytical Chem*, vol. 31, no. 12, p. 426, 1959.

[20] L. Suntornsuk, W. Gritsanapun, S. Nilkamhank and A. Paochom, "Quantitation of vitamin C content in herbal juice using direct titration," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 28, no. 1, p. 851, 2002.

[21] F. Ülker, O. Arslan, S. Sinan, N. Gencer and Ö. Özensoy, "Characterization Of Polyphenoloxidase From Wild Pear (Pyrus elaegrifolia)," *Journal of Food Biochemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 368-383, 2008.

Corrosión Metálica en Ambientes Exteriores e Interiores en las ciudades de Quito y Esmeraldas

Cadena F.*; Quiroz F. *; Aldás M.*; Lascano L.; Valle V.*****

**Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología, Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros Quito, Ecuador (francisco.cadena@epn.edu.ec)*

*** Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ciencias, Departamento de Física. Quito, Ecuador (luis.lascano@epn.edu.ec)*

****Quito, Ecuador (vladimirvalle81@hotmail.com)*

Resumen: *Se presentan los resultados de la medición de la corrosión metálica de: acero, acero galvanizado, cobre y aluminio en el caso de la corrosión en ambientes exteriores, y de acero, estaño y cobre en ambientes interiores. Las estaciones de ensayo se ubican en las ciudades de Quito y Esmeraldas, los ensayos se realizaron utilizando las normas ISO y ASTM. Los resultados muestran que los niveles de corrosividad son más altos en la ciudad de Esmeraldas (particularmente para la corrosión en ambientes interiores) debido a la presencia de fuentes de contaminación atmosférica, como son la refinería y la termoeléctrica situadas en esa zona, la influencia marina resulta poco significativa debido a la distancia y ubicación de la estación de ensayo en la ciudad de Esmeraldas.*

Palabras clave: *Corrosión atmosférica, corrosión en exteriores, corrosión en interiores, acero*

Abstract: *This work reports the assessments of corrosion measurement on steel, galvanized steel, copper and aluminum in the case of outdoor atmospheric corrosion, and steel, tin and copper indoor atmospheric corrosion. The test stations are located in the cities of Quito and Esmeraldas. Additionally, assays were performed using ISO and ASTM standards. Main results show that corrosivity levels are higher in Esmeraldas (particularly indoors corrosion) due to the presence of pollution sources such as refinery and the thermoelectric stations located in that area. Furthermore, in Esmeraldas the influence of the sea is not significant due to the distance and location of the test stations.*

Keywords: *Atmospheric corrosion, outdoor corrosion, indoor corrosion, steel.*

1. INTRODUCCION

Como es conocido, se calcula entre 2 y 5% del PIB de un país las pérdidas, tanto directas como indirectas, causadas por la corrosión [9]. De ellas, el 50% se atribuye a la corrosión atmosférica, este fenómeno se produce tanto en ambientes exteriores como interiores; en los primeros se ha realizado una gran cantidad de investigaciones, determinándose la influencia directa que tienen los parámetros meteorológicos (particularmente el tiempo de humectación) como la concentración de la contaminación atmosférica (fundamentalmente de dióxido de azufre SO_2 en ambientes urbanos y de cloruros Cl^- en marinos). En cambio, en el caso de la corrosión en ambientes interiores, las investigaciones son más recientes y aún se encuentran bajo estudio propuestas para precisar y acordar normas de ensayo para este tipo de ambientes.

Las actividades de las industrias de la telecomunicación y de transporte de energía eléctrica resultan seriamente afectadas por el influjo de la corrosión atmosférica, en los dos tipos de ambientes. Resulta preciso, para determinar las acciones a llevar adelante para minimizar estas afectaciones, que pueda cuantificarse el ataque corrosivo y que, sobre la base de estos valores, se categorice el tipo de atmósfera.

En el Ecuador existen algunos estudios de corrosión en ambientes exteriores [7], pero éste es el primero que se realiza en ambientes interiores. De hecho, nuestro grupo ha realizado varias experimentaciones en las mismas estaciones midiendo la corrosión en la intemperie.

2. CONTENIDO

2.1 Metodología

2.1.1 Materiales

Los materiales metálicos utilizados fueron: acero de bajo contenido de carbono, acero galvanizado, cobre, estaño y aluminio que, previa su exposición, fueron desengrasados con metil-etil-cetona.

El tamaño de las muestras fue de: 100 mm × 150 mm × 0.9 mm en el caso de los ensayos en ambientes exteriores y en el caso de ambientes interiores de dos tipos: 20 mm × 50 mm × 0.9 mm y 10 mm × 50 mm × 0.9 mm.

Para el caso del estudio de la corrosión en ambientes interiores, se colocó un dispositivo electrónico (módem)

dentro de la cabina. El cual se trata de un equipo dado de baja por su obsolescencia pero que funciona aún y, por tanto, puede monitorizarse el efecto del medioambiente sobre su desempeño. La Fig. 1. esquematiza la cabina empleada para dichos ensayos.

2.2.- Estaciones de campo

Se seleccionaron dos ciudades, la primera la ciudad de Quito ubicada a 2835 m sobre el nivel del mar y que corresponde, en general, a un ambiente urbano. La segunda, en la ciudad de Esmeraldas cerca del mar y con influjo de los procesos de la refinería estatal y de la termoeléctrica localizadas a pocos kilómetros de la misma.

Quito se encuentra rodeada de montañas con una longitud aproximada de 50 Km y un ancho de 8 Km. Se han seleccionado 7 sitios para ubicar las estaciones de ensayo, 5 en la zona urbana y 2 en los valles cercanos que conforman su área metropolitana. En todas ellas se han ubicado estaciones para medir la corrosión atmosférica en ambientes exteriores y en una de ellas (denominada "Escuela Politécnica Nacional") se ha construido una estructura para colocar muestras para la evaluación de la corrosión en interiores. La estación denominada "Pinturas Cóndor" corresponde a un área urbano-industrial, la estación "Centro Histórico" corresponde a la zona en la cual se concentra el Patrimonio Arquitectónico colonial de la ciudad. El resto de estaciones se consideran de tipo urbano.

La ciudad de Esmeraldas se encuentra en la parte nororiental del país, frontera con Colombia. Se ha ubicado una estación en la terraza del edificio del Municipio de la ciudad.
Para el caso de las experiencias en ambientes exteriores, se colocaron en cada estación tres muestras de metal, expuestas con un ángulo de inclinación de 45º de acuerdo con las normativas: ASTM G1 [2], G7 [3] y G50 [4].
Para el caso de las experiencias en ambientes interiores se construyeron cabinas metálicas en cuyo interior se colocaron muestras de: acero, níquel, plata, estaño y cobre basándose en las normas de la European Telecomunication Estándar [10].

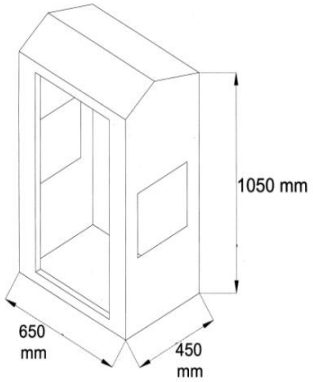


Figura 1. Esquema de la cabina para ensayos en ambientes interiores

2.3. Obtención de los datos meteorológicos y de contaminación

En la ciudad de Quito los datos fueron obtenidos por la "Secretaría de Ambiente Municipio del Distrito Metropolitano de Quito" quien dispone de estaciones de monitoreo automáticas. En Esmeraldas, la información meteorológica fue provista por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología" (INHAMI), mientras que la determinación de los datos de velocidad de deposición de cloruros fueron obtenidos por el método de la candela húmeda (ASTM G140) [6] y el SO_2 atmosférico fue obtenido por la técnica descrita en la norma ASTM G91 [5].
Para el estudio de la corrosión en ambientes interiores, los contaminantes ambientales fueron determinados mediante medidores pasivos colocados en el interior de las cabinas de ensayo siguiendo las recomendaciones del grupo de trabajo ISO TC 156/WG 4 - N 382 [12].

2.4. Técnicas de evaluación para las muestras metálicas

Las características morfológicas de la herrumbre formada fueron analizadas por medio de un microscopio óptico (Thomas Scientific 1230CM).

El ataque corrosivo de las muestras expuestas a los ambientes exteriores se calculó mediante la pérdida de peso de las muestras siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM G1. Para el caso de las muestras en ambientes interiores, éste fue evaluado considerando los documentos de trabajo ISO/TC 156 WG 4-N358 [13].

3. RESULTADOS

3.1. Datos meteorológicos y de contaminación en las estaciones de ensayo

En la Tabla 1 se representan los valores contaminación y tiempo de humectación exteriores, categorizados de acuerdo con la normativa ISO 9223 [14].

Tabla 1. Categorización de las estaciones de ensayo de acuerdo con las normativas ISO.

Estación de ensayo	$[SO_2]$ Categoría ISO	$[Cl^-]$ Categoría ISO	Tiempo humectación Categoría ISO
Quito	P_0-P_1	S_0	τ_4
Esmeraldas	P_1- P_2	S_1	τ_4

Las dos ciudades tienen un nivel de tiempo de humectación alto y corresponden a la misma categoría ISO; sin embargo, debido a su cercanía al mar, en la ciudad de Esmeraldas el nivel es mayor. Los niveles de contaminación debido al SO_2

son más altos en la ciudad de Esmeraldas ocasionadas por su cercanía a la refinería y a una central termoeléctrica. Las concentraciones de cloruros no son muy altas porque las gotas de agua, arrastradas por la brisa marina, llegan en pequeña cantidad a la zona de la estación de ensayo, tanto por la distancia al mar como por la existencia de varias edificaciones que se interponen en su camino.

Al interior de las cabinas, los valores de contaminación por SO_2 disminuyen a P_0 en Quito y P_1 en Esmeraldas y los niveles de cloruros a S_0. Pero la humedad relativa HR se mantiene alta (t_4), los valores de la temperatura alcanzan niveles muy altos, en Quito se llega a superar los 40 ºC (en horas del mediodía).

3.2.- Apariencia general del ataque corrosivo

En general, el ataque corrosivo en la intemperie presenta un aspecto mucho más uniforme que el que se presenta dentro de la cabina de ensayo. Esta diferencia se puede apreciar muy claramente para el caso del acero tal como puede apreciarse en las fotografías de la Fig. 2.

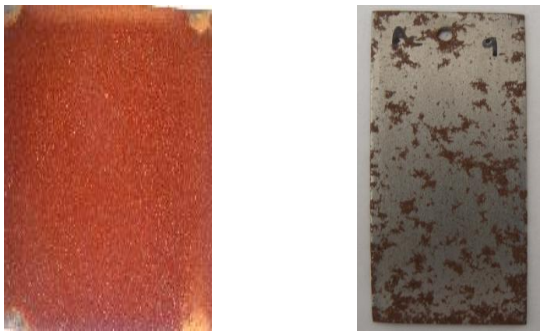


Figura 2. A la izquierda, fotografía de una muestra de acero expuesta a la intemperie y a la derecha expuesta dentro de la cabina de ensayo

3.3.- Corrosión en ambientes exteriores

En cuanto a los valores de corrosión del acero, a todas las estaciones de la ciudad de Quito, les corresponde la categoría 2 de las normas ISO (corrosividad débil) mientras que a la ciudad de Esmeraldas le corresponde la categoría 3 (mediana corrosividad) como se muestra en la Tabla 2. Los valores obtenidos están en completa consonancia con los datos meteorológicos y de contaminación que se han registrado para cada estación.

Tabla 2.- Valores de la corrosión al cabo de un año de exposición para el acero

Ciudad	**Estación**	**Penetración (µm)**	**Categoría Normativa ISO**
Quito	Río Coca	17.1	2
Quito	San Gabriel	15.0	2
Quito	Escuela Politécnica	15.1	2
Quito	Centro Histórico	8.0	2
Quito	Pinturas Cóndor	18.0	2
Quito	Valle los Chillos	14.5	2
Quito	Valle Tumbaco	11.2	2
Esmeraldas	Municipio	32.6	3

En las Tablas 3 y 4 se muestran los resultados para el acero galvanizado y para el aluminio respectivamente. En este último, el ataque corrosivo se reporta en unidades de g/m^2 debido a que el mismo es de tipo *por picaduras.* En los dos materiales se advierte que la corrosividad es débil para todas las estaciones de Quito y mediana en las estaciones de la ciudad de Esmeraldas.

En la Tabla 5 se registran los valores de corrosión para el cobre, los mismos que presentaron mayor variabilidad. En la mayoría de las estaciones de la ciudad de Quito la corrosividad es mediana, salvo la estación de San Gabriel en la cual es baja; no obstante, las diferencias en valores absolutos es menor. En el caso de la ciudad de Esmeraldas todas las estaciones reportan valores altos de corrosividad.

Tabla 3.- Valores de la corrosión al cabo de un año de exposición para el acero galvanizado

Ciudad	**Estación**	**Penetración (µm)**	**Categoría Normativa ISO**
Quito	Río Coca	0.33	2
Quito	San Gabriel	0.37	2
Quito	Escuela Politécnica	0.35	2
Quito	Centro Histórico	0.33	2
Quito	Pinturas Cóndor	0.43	2
Quito	Valle los Chillos	0.39	2
Quito	Valle Tumbaco	0.35	2
Esmeraldas	Municipio	0.90	3

Tabla 4.- Valores de la corrosión al cabo de un año de exposición para el aluminio

Ciudad	**Estación**	**Corrosión(g/m^2)**	**Categoría Normativa ISO**
Quito	Río Coca	0.54	2
Quito	San Gabriel	0.46	2
Quito	Escuela Politécnica	0.46	2
Quito	Centro Histórico	0.49	2
Quito	Pinturas Cóndor	0.55	2
Quito	Valle los Chillos	0.48	2
Quito	Valle Tumbaco	0.33	2
Esmeraldas	Municipio	0.90	3

Tabla 5.- Valores de la corrosión al cabo de un año de exposición para el cobre

Ciudad	**Estación**	**Penetración (µm)**	**Categoría Normativa ISO**
Quito	Río Coca	0.63	3
Quito	San Gabriel	0.52	2
Quito	Escuela Politécnica	1.00	3
Quito	Centro Histórico	0.71	3
Quito	Pinturas Cóndor	0.68	3
Quito	Valle los Chillos	1.05	3
Quito	Valle Tumbaco	0.92	3
Esmeraldas	Municipio	1.64	4

2.2.- Ensayos en ambientes interiores

En la Tabla 6 se indican las velocidades de corrosión al término de un año en la ciudad de Quito y en la tabla 7 las correspondientes a la ciudad de Esmeraldas. Se puede advertir que existen algunas diferencias en los valores que se obtienen en función del tamaño de la muestra, en consonancia con los trabajos reportados en otros países. [8]

Tabla 6.- Valores de la corrosión en ambientes interiores en la ciudad de Quito al cabo de 1añode exposición

Material	**Dimensión (mm)**	**Velocidad de corrosión (µm/año)**
Acero	10	0.65
	20	0.99
Estaño	10	0.51
	20	0.57
Cobre	10	1.76
	20	1.70

Tabla 7.- Valores de la corrosión en ambientes interiores en la ciudad de Esmeraldas al cabo de 1 año de exposición

Estaño	10	0.71
	20	0.90
Cobre	10	2.32
	20	2.45

De acuerdo con los resultados alcanzados, a la corrosividad del acero en Quito, le corresponde la categoría media (IC3) de la norma ISO 1184 y al cobre la categoría alta (IC4).
Para el caso del cobre, considerando la norma IEC 60654-4 [11], a Quito le corresponde una categoría moderada (C2) y para Esmeraldas la más alta de esta categorización (C3). Si se toma como referencia la normativa ANSI/ISA-S71.04 [1] a la atmósfera de Quito le corresponde una categoría moderada (G2) y alta (G3) para Esmeraldas.
Para el caso del estaño, los valores son típicos para este tipo de atmósferas, tal como se ha reportado en la literatura [8].

El equipo electrónico aún continúa en funcionamiento, mostrando afectación por los depósitos de material sólido que se deposita sobre él, se continuará monitorizando sus posibles cambios.

4. CONCLUSIONES

La ciudad de Quito tiene una atmósfera con tiempos de humectación bastante altos pero, al menos por el momento, presenta valores de corrosividad exterior no muy altos debido a que los valores de concentración de SO_2 son aún pequeños. No obstante, esto podría cambiar puesto que el parque automotor crece de manera acelerada.

En la estación del "Centro Histórico" se registran los menores valores de corrosividad debido a que se han implementado, hace ya algunos años, políticas restrictivas del tráfico vehicular, una de ellas la peatonización los días domingos.
En el caso de la ciudad de Esmeraldas, resulta preocupante los niveles de contaminación, los cuales tienen como origen los procesos productivos de la refinería, la termoeléctrica y también el tráfico que se presenta en los alrededores del Municipio (zona de ensayo). Tanto la refinería y termoeléctrica de Esmeraldas se encuentran en un proceso de mejoras y es de esperar que, sus emisiones atmosféricas se reduzcan.

Nuestro grupo ha realizado varias experiencias de ensayos atmosféricos en el último decenio, hasta el momento, no se advierten mayores cambios en los valores de la corrosividad.
En cuanto a la corrosividad de los ambientes interiores, tanto en Quito, como en Esmeraldas (más en esta última) los ambientes resultan ser considerablemente agresivos para los dos materiales, especialmente para el cobre. Por esta razón, es indispensable que se deben adoptar medidas de protección

adecuada para los equipos eléctricos y electrónicos expuestos en estas ciudades. El tiempo de humectación en las dos ciudades es alto, adicionalmente, el parámetro ambiental diferencial más crítico es la concentración de SO_2 que es más alta en Esmeraldas y por eso la diferencia en los valores de la corrosividad atmosférica entre las dos ciudades.

Una vez que se ha determinado la corrosividad metálica y categorizado de acuerdo a las normas respectivas, se puede proceder a tomar las precauciones del caso para lo cual existe variada documentación disponible.

REFERENCIAS

[1] ANSI/ISA-71.04-2013 Environmental Conditions for Process Measurement and Control Systems: Airborne Contaminant

[2] ASTM, G1 Standard Practice for Preparing, Clearing and Evaluation Corrosion Test Specimens, 2003.

[3] ASTM, G7/G7M Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials, 2003.

[4] ASTM, G50 Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Testson Metals, 2001.

[5] ASTM, G91 Standard Practice for Monitoring Atmospheric SO_2 Using the Sulfation Plate Technique, 2004

[6] ASTM, G140 Standard Test Method for Determining Atmospheric Chloride Deposition Rate by Wet Candle Method, 2002.

[7] F. Cadena, El deterioro de los materiales de ingeniería y la contaminación atmosférica en el Ecuador, Revista Aire Puro, Corpaire No. 5 Julio 2008.

[8] F. Corvo, A.D. Torrens, N. Betancourt, J. Pérez, E. Gonzalez "Indoor atmospheric corrosion in Cuba. A report about indoor localized corrosion". *Corrosion Science*, 49 (2007) 418-435

[9] L. Latanison, "Atmospheric Corrosion", *Materials Performance*, vol. 26, 1987, pp 9 -15.

[10] European Telecomunication Estándar for equipment practice ETS 300 119-2D. Engineering requirements for racks and cabinet, 1994.

[11] *IEC International Electrotechnical Commission* 60654-4 Operating conditions for industrial-process measurement and control equipment. Part 4: Corrosive and erosive influences, 1987.

[12] ISO TC 156/WG 4-N 382 "Measurement of environmental parameters affecting indoor corrosivity", 2003.

[13] ISO TC 156/WG 4-N358 "Classification of corrosivity of indoor atmospheres. Determination of corrosion attack in indoor atmospheres", 2003.

[14] ISO 9223 Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Clasification", 2001.

Obtención de Extractos Enzimáticos con Actividad Ligninolítica y Celulolítica a partir del Crecimiento del Hongo *Lentinusedodes*en Aserrín Tropical

Molina C.*; Espín N.**
**Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria,Quito, Ecuador*
e-mail: krly_molina@hotmail.com; neyda.espin@epn.edu.ec

Resumen: *Se determinaron las actividades enzimáticas de la celulasa, ligninoperoxidasa y manganeso peroxidasa en los extractos obtenidos del aserrín tropical en el que creció el hongo Lentinusedodes con el objetivo de determinar los períodos de mayor generación de las mismas. Los extractos presentaron mayor actividad enzimática celulolítica. La mayor producción de actividad enzimática celulolítica se presentó en el día de la primera cosecha, la actividad manganeso peroxidásica mayor se dio en los períodos de inducción. No se encontraron valores de actividad ligninoperoxidásica representativos. Se almacenaron los extractos a temperaturas: ambiente (15 ºC), 3 °C y -14 °C, para determinar estabilidad. La mayor estabilidad se obtuvo en congelación.*

Palabras clave: *Lentinusedodes; Actividad Enzimática; LigninoPeroxidasa; Manganeso Peroxidasa; Celulasa, Estabilidad Enzimática.*

Abstract: *Cellulase, lignin peroxidase and manganese peroxidase enzyme activities were determined in extracts produced by Lentinusedodes which was grown in sawdust to determine the periods of the highest generation of enzyme activities. The extracts showed higher cellulolytic enzyme activity being the first day of harvest the one in which the maximum value was obtained. Manganese peroxidase activity showed the best production during the induction periods. Ligning peroxidase showed no activities during the whole process. The extracts were stored at: room temperature (15 ºC), 3 °C and -14 °C to assess their stability, being – 14 ºC the best condition to maintain it.*

Keywords: *Lentinusedodes; Enzymatic Activity; Lignin Peroxidase; Manganese Peroxidase; Cellulase; Enzymatic Stability.*

1. INTRODUCCIÓN

Los hongos de podredumbre blanca, son aquellos que crecen en sustratos lignocelulósicos como la madera y la paja; secretan una mezcla de enzimas que despolimerizan los componentes de sustratos celulósicos [18].Uno de los papeles más importantes de los hongos en los ecosistemas es la degradación de la lignina y la celulosa, los dos componentes principales de la pared celular de las células de plantas [12].Debido a la capacidad del *Lentinusedodes* de degradar la lignina, que es difícil de romper en la naturaleza, se emplea en procesos de biorremediación de contaminantes recalcitrantes. Así mismo, se han desarrollado estudios para la obtención de enzimas celulolíticas[6], las mismas que tienen usos en varias industrias, como la de alimentos y la textil. [1][22].

La obtención de metabolitos a partir de procesos fermentativos, se ha visto potenciada por las tendencias actuales de buscar tecnologías amigables con el ambiente. Por esta razón, el estudio del aprovechamiento de todala potencialidad del cultivo de hongos cobra importancia. La obtención de hongos comestibles no solamente es una alternativa de uso de desechos agroindustriales que da como resultado un producto alimenticio, el hongo, y un sustrato degradado que puede emplearse como abono; adicionalmente, el recuperar las enzimas generadas por los hongos durante el proceso fermentativo resultaría en un beneficio adicional del cultivo de hongos, al tener un producto de alto valor agregado.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1Materiales

Se utilizó una cepa de *Lentinusedodes* proporcionada por el Laboratorio de Bioprocesos de la Escuela Politécnica Nacional. Se utilizó aserrín de maderas tropicales obtenido de la empresa Endesa-Botrosa. El trigo se adquirió en el mercado local.

Los reactivos empleados fueron: Acetato de Sodio (analítico 99% pureza), Agua Oxigenada(analítico 30%), Hidróxido de Sodio (analítico 99% pureza) de Merk; Ácido Acético (analítico 99% pureza), DNS (analítico 99% pureza), Tartrato

de Sodio (analítico 99% pureza) de Sigma; Tartrato de Sodio y Potasio (analítico 99% pureza), Bisulfito de Sodio (analítico 99% pureza), de Fischer Scientific, Ácido Cítrico (técnico 99% pureza), Albúmina de huevo (técnico) de JT Baker, Ácido Tartárico (analítico 99% pureza), Fenol (analítico 99% pureza) de BDH Laboratories; Alcohol Veratrílico de Aldrich (analítico 99% pureza), Carboximetilcelulosa (técnica 67% pureza) de HiMediaLaboratories, Malta Agar (analítico 99% pureza) y PlateCount Agar (analítico 99% pureza) de Difco TM.

2.2 Caracterización del rastrojo del aserrín

Se determinó el contenido de celulosa, lignina, resinas, ceras y grasas del aserrín utilizado en la fermentación. Se analizaron muestras de aserrín correspondientes a la muestra original, el aserrín fermentado de la primera cosecha y el aserrín fermentado después de la segunda cosecha del hongo. Las muestras fueron analizadas en el laboratorio de Pulpa y Papel de la Escuela Politécnica Nacional. Se siguió la metodología descrita en el Manual sobre la Fabricación de Pulpa y Papel de Grant[8] y las normas TAPPI-T-13-os-54 para determinación de lignina, TAPPI-T-17-m-55 para celulosa, y TAPII-T-6-os-59 para resinas y ceras.

2.3. Preparación del inóculo del hongo Lentinusedodes

Se realizó una duplicación en cajas Petri con Malta Agar y se incubó por 30 días a 28 °C, hasta que el micelio cubrió todo el medio de la caja [5].Para el cultivo del hongo *Lentinusedodes* en frascos, se colocó 110 g de trigo seco y 132 mL en frascos de 250 mL. Se taparon y esterilizaron en un autoclave marca New Brunswick, modelo AE15-10 a 121 °C por 20 minutos. En una cámara de flujo laminar, se inoculó cada frasco con el 10% de hongo obtenido de las cajas petri; los frascos se cerraron sin ajustar completamente la tapa, y se llevaron a una estufa marca Boekel Industries INC Model 132000 a 28 ^{0}C por 30 días, hasta que el micelio cubrió todo el trigo. Estos fueron los inóculos con los que se realizó la siembra en las fundas.

2.4 Preparación del sustrato de aserrín y crecimiento del hongo

El aserrín, colocado en sacos fue esterilizado en agua a 90 ºC, por un período de 4h.
El aserrín se colocó sobre una mesa de acero inoxidable previamente desinfectada, y fue introducido en fundas plásticas de 17,78 × 25,40 cm (7 × 10 pulgadas) junto con el inóculo del hongo en una relación de 15% en peso. El peso total de las fundas fue de 300 g. Las fundas se cerraron con cinta adhesiva. Se prepararon 140 fundas por cada corrida.
Las fundas inoculadas se llevaron a la cámara oscura donde estuvieron cerradas hasta el tercer día después de la siembra, en este día con la ayuda de un bisturí estéril se realizaron dos perforaciones de 2×2 cm en la parte superior de cada funda, una a cada lado. La aireación y humidificación de la cámarase realizó desde el primer día con el objetivo de mantener la humedad sobre el 80%; la temperatura ambiental osciló entre los 16 y 20 °C [2].
Una vez que el micelio cubrió por completo el sustrato se retiró la funda plástica y el sustrato cubierto de micelio se colocó en bandejas con agua a temperatura ambiente durante dos días, con el fin de inducir el aparecimiento de los primordios[2].Este proceso se repitió después de la primera cosecha, para inducir el aparecimiento de los segundos primordios.Las fundas con los primordios se llevaron a la cámara clara-oscura y se continuó con el riego y la aireación diaria, para mantener condiciones de humedad y temperatura. La cosecha se realizó en los días en los cuales se observó un desarrollo completo del cuerpo fructífero. Se realizaron dos cosechas.
Los rendimientos biológicos del hongo se determinaronal dividir el peso del hongo cosechado de cada funda, para el peso del sustrato seco en esa funda. Este resultado se expresó en porcentaje.

2.5 Muestreo y obtención de los extractos enzimáticos

El proceso fermentativo se realizó en tres corridas, en cada corrida se trabajó con dos grupos. Para cada grupo en cada corrida, desde el día de la siembra del hongo en fundas, hasta las cosechas de los hongos, se muestrearon 2 fundas diarias, 2 veces por semana. Se escogieron las fundas al azar, y se homogenizó su contenido. Para la determinación de cada actividad enzimática se pesaron 45 g de sustrato fermentado homogenizado y se colocaron en un erlenmeyer de 250 mL de capacidad con 75 mL de la solución buffer correspondiente a cada ensayo. Se colocaron los erlenmeyers en unshaker marca NEW BRUNSWICK SCIENTIFIC N.B.S por 30 minutos, el contenido de cada erlenmeyer se filtró al vacío y se centrifugó a una velocidad de 1350×g en una centrífuga marca THERMO modelo IEC HN SII. En el extracto obtenido se determinaron las actividades enzimáticas y se expresaron en Unidades Internacionales(UI). La UI se define como la cantidad de enzima que cataliza la transformación 1 μmol de sustrato por minuto bajo las condiciones de la reacción [4].

2.6 Determinación la actividad enzimática celulolítica

La actividad celulolítica se determinó según el método de Miller, descrito en el trabajo de Ghose[9]. Se utilizó como sustrato una solución de carboximetilcelulosa al 2% en solución buffer de citrato de sodio 0,05 M pH 4.8. Se agregaron 0,5 ml de extracto enzimático a un tubo de ensayo, de al menos 25 ml de capacidad. Se agregaron 0,5 ml de la solución sustrato y se incubó 30 min en un baño maría marca Cole ParmerPolystad Modelo 1200-00 Circulator, a 50 ºC. Se agregaron 3,0 ml de reactivo DNS y se colocó en agua en ebullición por 5 min. Para detener la reacción se enfriaron los tubos colocándolos bajo agua fría. Se agregaron 20 mL de agua destilada y se mezcló el reaccionante con el agua destilada.Para preparar el blanco de reactivos se sustituyeron 0,5 mL de extracto enzimático por 0,5 mL de solución buffer

de citrato de sodio 0,05 M (pH 4,8). Para corregir los azúcares presentes en el extracto enzimático y preparar las muestras de blanco de muestra, después de agregar DNS se agregó el extracto enzimático.Se midió la absorbancia a 540 nm en un espectrofotómetro marca Labomed. Inc. Spectro UV-VIS DoubleBeam UVD 3500. La concentración de azúcares reductores se calculó mediante la ecuación de regresión, cuyos datos se obtuvieron de una curva patrón con D-glucosa anhidra, cuyo rango de concentración fue de 0,17 a 1 g/L.

2.7 Determinación la actividad enzimática ligninoperoxidásica

La actividad ligninoperoxidásica fue medida espectrofotométricamente [23] [24]. En un tubo de ensayo con rosca de 10 mL de capacidad se colocaron: 1 mM de una solución de tartrato de sodio con pH de 3,0; 0,5 mL del extracto enzimático, 2 mM de alcohol veratrílico, 0,1% de Tween 80 y 4 mM de peróxido de hidrógeno. El volumen final fue de 10 mL y la mezcla contenida en los tubos se dejó reaccionar en un baño María marca Julabo SW22 a 30 ^{0}C por 60 minutos.
Se preparó un blanco de muestra sin adicionar peróxido de hidrógeno. Para el blanco de reactivos, el blanco de muestra y las respectivas muestras de extractos se leyó la absorbancia a 310 nm($\varepsilon = 9300\ M^{-1}cm^{-1}$).

2.8 Determinación del perfil de la actividad enzimática manganeso peroxidásica

La actividad manganeso peroxidásica fue medida, espectrofotométricamente, de acuerdo con Lopes*et al*. [13]. En un tubo de ensayo de 10 mL se colocó: 0,1 mL de buffer acetato de sodio 0,1 M (pH 4,5), 0,05 mL de una solución de $MnSO_4$ 2 mM, 0,20 mL de una solución de albúmina al 0,5% y 0,05 mL de una solución de H_2O_2 2 mM en buffer de fosfato de sodio 0,2 M (pH 8,0). La mezcla se dejó reaccionar en un baño maría a 30 ºC por 10 min. Se detuvo la reacción con adición de 0,04 mL de una solución de NaOH 2 N. Para cada muestra se preparó un blanco sin la adición del peróxido de hidrógeno. De cada muestra y blanco, correspondiente, se leyó la absorbancia a 610 nm ($\varepsilon = 22000\ M^{-1}cm^{-1}$).

2.9 Evaluación de la estabilidad de los extractos enzimáticos

Para evaluar la estabilidad de los extractos enzimáticos con actividad enzimática celulolítica y manganeso peroxidásica, se preparó una muestra compuesta formada por los extractos obtenidos en los días de mayor generación.El volumen total de extracto compuesto bien mezclado fue distribuido en tubos de 10 mL. Se elaboró un total de 45 tubos, que fueron distribuidos de la siguiente manera, 15 tubos a temperatura ambiente promedio de (15,5 ^{0}C), 15 tubos en refrigeración (3 ^{0}C) y los otros 15 en congelación (-14 ^{0}C).
La actividad enzimática de los extractos se determinó cada 2 días, durante un período de 30 días. Todos los extractos fueron filtrados a través de papel filtro, previamente a la determinación de la actividad.
Para determinar la estabilidad de los extractos, se emplearon 2 modelos matemáticos: cinética de degradación de orden cero, y cinética de degradación de orden uno [11]. Adicionalmente, se determinó la influencia de la temperatura en la constante de degradación según la ecuación de Arrhenius, mediante regresión lineal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del aserrín usado como sustrato

Los resultados de la caracterización química del aserrín tropicalse presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización del aserrín

Analito [%]	**Aserrín original**	**Aserrínfermentado 1^{era}cosecha**	**Aserrínfermentado 2dacosecha**
Humedad	6,53±0,14	7,88±0,14	8,50±0,03
Resinas, ceras y grasas	2,82±0,17	4,64±0,22	4,34±0,07
Celulosa	54,07±0,54	52,10±0,61	49,49±0,72
Lignina	22,86±0,14	21,62±0,04	20,44±0,37
Otros	13,71±0,60	13,75±0,66	17,23±0,82

n = 4

Como se observa, el aserrín tropical utilizado como sustrato tuvo 54,07% de celulosa y un 22,86% de lignina, y las concentraciones finales fueron de 47,7% y 19,79% respectivamente. La disminución del contenido de celulosa y lignina probablemente se dio ya que estas son las principales fuentes de nutrientes para el desarrollo del hongo [15].

3.2 Períodos de desarrollo y eficiencia biológica del hongo Lentinusedodes en aserrín tropical

En la Tabla 2y en la Tabla 3 se muestran los períodos de crecimiento y cosecha; y los valores del promedio de peso fresco del hongo y del promedio de la eficiencia biológica obtenidos durante las cosechas de las tres corridas de fermentación del hongo *Lentinusedodes*.

Tabla 2. Períodos de crecimiento del hongo *Lentinusedodes*

PARÁMETRO	**Tiempo (días)**		
	PRIMERA CORRIDA	**SEGUNDA CORRIDA**	**TERCERA CORRIDA**
Desarrollo del Micelio	1-25	1-20	1-17
Fructificación	25-69	20-52	17-49
Primera Cosecha	41	31	28
Segunda Cosecha	59	52	45

Tabla 3. Pesos fresco y Eficiencia Biológica promedio del hongo *Lentinusedodes*

PARÁMETRO	**PRIMERA CORRIDA**	**SEGUNDA CORRIDA**	**TERCERA CORRIDA**
Peso promedio hongo fresco (g)	40,3 ± 10,8	38,2 ± 9,1	16,3 ± 4,2
Eficiencia Biológica Promedio (%)	14,1 ± 5,8	14,1 ± 3,2	41,0 ± 13,9

n = 6

Los días de primera y segunda cosecha, día 31 y 59, son comparables con los días de cosecha obtenidos por Curvetto*et al*. [7] quienes al cultivar los hongos *Lentinusedodes*en cáscaras de semilla de girasol obtuvieron las cosechas al día 35 y al día 55. Al realizar esta comparación se podría inferir que el tipo de sustrato no influiría en los días de cosecha.

Royse [22] al sembrar *Lentinusedodes* en bolsas de aserrín de 1-3 kg tuvo de 20 a 25 días para el desarrollo del micelio, 4 semanas para el aparecimiento de los primordios y entre 9 y 11 días para la cosecha de los cuerpos fructíferos; en total tuvo alrededor de 64 días para el completo desarrollo del hongo *Lentinusedodes*. Al comparar los resultados de Royse con los obtenidos en este proyecto, se observó que los períodos de desarrollo del hongo *Lentinusedodes* en fundas con 300 g de aserrín se encontraron dentro de los rangos de tiempo esperados según lo señala este autor y por lo tanto, se puede decir que el tamaño de las fundas parecería no influir en estas variables.

La eficiencia biológica máxima obtenida fue de 41,0 ± 13,9%, valores que están dentro de losrangos obtenidos por otros estudios; como los reportados por Carrión [5] de 35,9 ± 8,6%, o por Israilides y Philippoussis[10] de 50%.

3.3 Determinación del perfil de actividad enzimática y periodos de mayor generación de las actividades enzimáticas

En las FIGS.1, 2 y 3 se muestran los valores de las actividades enzimáticas calculadas para la cepa de *Lentinusedodes*para las tres corridas respectivamente, a diferentes tiempos, durante la fermentación en aserrín de maderas tropicales.

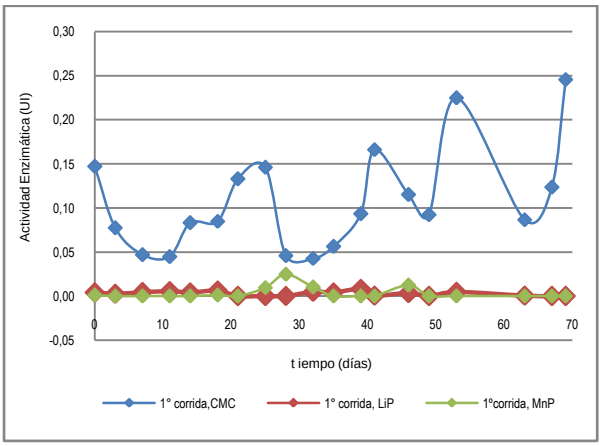


Figura 1. Actividades enzimáticas celulolítica (CMC), manganeso peroxidásica (MnP) y ligninoperoxidásica (LiP) a diferentes tiempos para la primera corrida de fermentación del *Lentinusedodes*

Al analizar las tres figuras se observa que la actividad enzimática celulolítica es la más alta de todas, seguida de la actividad manganeso peroxidásica y por último la ligninoperoxidásica, la misma que no presenta actividad apreciable a lo largo del tiempo.

En todos los casos, se observa que durante la fase de adaptación del hongo al sustrato, la misma que se da en los primeros días de cultivo (0-10 días aproximadamente), la actividad enzimática celulolítica disminuyó con respecto al valor inicial. El valor inicial alto de la actividad celulolítica pudo estar asociado a la generación de dicha enzima durante la obtención del inóculo, se debe recordar que el hongo se siembra en frascos con trigo y se incuba hasta que el micelio cubra la totalidad del medio, esto significa que el hongo para crecer, debió haber generado enzimas celulolíticas para consumir la celulosa presente en el trigo.

La actividad se incrementó en la fase de desarrollo del micelio del hongo, esto es en los días 11 al 28.

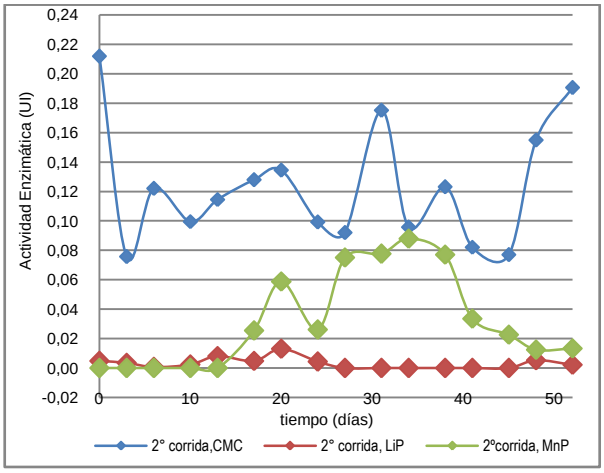


Figura 2. Actividades enzimáticas celulolítica (CMC), manganeso peroxidásica (MnP) y ligninoperoxidásica (LiP) a diferentes tiempos para la segunda corrida de fermentación del *Lentinusedodes*

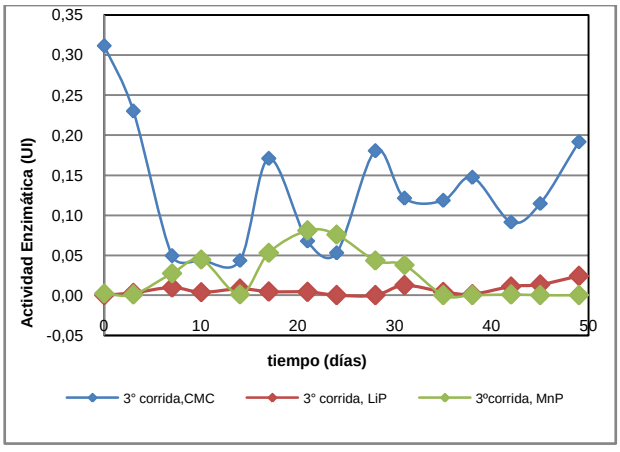


Figura 3. Actividades enzimáticas celulolítica (CMC), manganeso peroxidásica (MnP) y ligninoperoxidásica (LiP) a diferentes tiempos para la tercera corrida de fermentación del *Lentinusedodes*

En las siguientes etapas del proceso fermentativo, esto es durante la inducción y generación de primordios, nuevamente se tiene una disminución de la actividad enzimática, pero en la etapa de cosecha, alrededor del día 42 para la primera corrida, 31 para la segunda corrida y 28 para la tercera corrida, la actividad enzimática celulolítica volvió a

incrementar. En los días posteriores, se observa una disminución de la actividad celulolítica y un nuevo incremento en el día de la segunda cosecha.

En las tres corridas de fermentación se tuvo que la actividad enzimática celulolítica, se relacionó con el modo de acción de las enzimas celulolíticas; la enzima endoglucanasa produce una disminución sobre el grado de polimerización de la celulosa en las secciones amorfas, lo cual debió haberse dado en los primeros días de fermentación y es por esto que se tiene actividad enzimática celulolítica en los primeros días de fermentación de las corridas. La producción de la enzima endoglucanasa tiende a disminuir en los días cercanos al aparecimiento de los primordios. En cambio; en las etapas de aparecimiento de los primordios y fructificación, la enzima celulolítica que se produce es la exoglucanasa, ya que esta enzima actúa sobre el extremo no reductor liberado de la molécula de celulosa y produce rupturas en cadena [3].

Otra enzima celulolítica es la β-glucosidasa y la función de esta enzima es la de hidrolizar celobiosa y otros β-1,4-oligoglucósidos de cadena corta; entonces, siempre que exista producción de las endoglucanasas y las exoglucanasas la cantidad de celobiosa y otros β-1,4-oligoglucósidos estarán también presentes y con esto se incrementa la producción de la enzima β-glucosidasa [17]. Por lo tanto, debido a la presencia de las exoglucanasas y de las β-glucosidasas en los días de aparecimiento de los primordios y fructificación, se presentaron las más altas actividades enzimáticas celulolíticas.

Se observa que en las tres corridas, no se obtiene extractos con actividad ligninoperoxidásica. La actividad manganeso peroxidásica no presenta una relación directa con el crecimiento del hongo y tiene valores bajos, este comportamiento podría deberse a que las ligninasas son consideradas metabolitos secundarios, los mismos que se generan para degradar la lignina que recubre a la celulosa para permitir la accesibilidad enzimática al resto de materiales celulósicos y permitir que el hongo crezca[14]. La ausencia de las ligninasas estudiadas, sugiere que existen otras enzimas responsables de la degradación de lignina, como por ejemplo la laccasa [20].

3.4. Análisis y determinación del período de mayor generación de las actividades enzimáticas de las tres corridas de fermentación del hongo Lentinusedodes

Para determinar los períodos de mayor generación de las actividades enzimáticas estudiadas, se comparó la cinética de generación de cada una de las tres actividades enzimáticas y los picos máximos de actividad enzimática, con los períodos de crecimiento del hongo.

En la Tabla 4 se presentael valor promedio de las actividades enzimáticas y los días en los cuales se obtuvieron estos valores.

Tabla 4. Tiempos y valores de máxima generación enzimática durante la fermentación del hongo *Lentinusedodes*

Día	Actividadenzimáticapromedio (UI)		
	Celulolítica	**LigninoPeroxidásica**	**Manganesoperoxidásica**
Inicial	0,2237	$2{,}97\text{x}10^{-3}$	$1{,}11\ \text{x}10^{-3}$
Crecimiento del micelio	0,1505	$5{,}90\text{x}10^{-3}$	$5{,}31\ \text{x}10^{-2}$
Primera cosecha	0,3042	$4{,}06\text{x}10^{-3}$	$2{,}30\ \text{x}10^{-2}$
Post-inducción	0,1652	$2{,}07\text{x}10^{-3}$	$2{,}57\ \text{x}10^{-2}$
Final	0,2424	$9{,}43\text{x}10^{-3}$	$2{,}23\ \text{x}10^{-3}$

De los resultados tabulados se tiene que el máximo valor de actividad enzimática celulolítica se presentó el día de la primera cosecha y el menor valor de actividad enzimática celulolítica se obtuvo el día en el cual el micelio cubrió completamente el sustrato. Como se analizó anteriormente la actividad enzimática celulolítica estuvo presente durante todo el proceso de desarrollo del hongo *Lentinusedodes* y este comportamiento corresponde a los resultados esperados, pues esta enzima se deriva de la actividad metabólica primaria de los microorganismos. Según lo expresado por Montoya [16], los hongos de pudrición blanca dentro de sus requerimientos nutricionales prefieren la celulosa y hemicelulosa como fuente de energía, y en presencia de estos compuestos secretan celulasas.

La actividad enzimática ligninoperoxidásica promedio es mayor en el último día del proceso fermentativo. Se puede observar que la actividad es muy baja durante todo el proceso y aumenta ligeramente al final del desarrollo del micelio. En trabajos realizados por Montoya [16] para la fermentación del hongo *Grifola frondosa* en residuos sólidos se encontró un comportamiento similar, la máxima actividad ligninoperoxidásica se presentó al final de la fermentación, comportamiento atribuible al de un metabolito secundario.

El máximo valor promedio de actividad enzimática manganeso peroxidásica se presentó el día de crecimiento del micelio y el menor valor promedio de producción de esta enzima se tuvo el día inicial, comportamiento esperado, pues la enzima manganeso peroxidasa es una enzima ligninolítica que para la mayoría de hongos de pudrición blanca se produce en los primeros días de fermentación, entre la fase de adaptación y la fase de desarrollo miceliar, ya que para el desarrollodel hongo *Lentinusedodes* debe descomponer primero la lignina en mayor proporción que la celulosa [19].

Los valores de actividad enzimática lignino y manganeso peroxidásica producidos por el hongo *Lentinusedodes*no fueron altos, y esto coincide con la descripción de Pérez y Jeffries[20], quienes señalaron que la laccasa es la enzima ligninolíticaencontrada con mayor frecuencia en los hongos de pudrición blanca.

Debido a que la mayor generación enzimática se da para las enzimas celulolíticas cuya máxima generación ocurre en el período de cosecha del hongo, esta enzima es la que puede tener aplicabilidadcomercial, ya que se extrae del sustrato fermentado después de la cosecha, sin interferir con el

desarrollo del hongo, para que de esta manera se puedan obtener tanto los cuerpos fructíferos como los extractos enzimáticos y conseguir así un aprovechamiento integral del proceso fermentativo.

3.5 Estudio de la estabilidad de los extractos con actividad celulolítica

El estudio de la estabilidad se realizó para dos modelos matemáticos: orden cero y orden uno. Para los dos modelos se determinaron las constates de deterioro k para cada temperatura. El efecto de la temperatura mediante el cálculo de la energía de activación Ea.
En la tabla 5 se presentan los resultados de la actividad enzimática celulolítica en función del tiempo.
A temperatura ambiente se observa una mayor disminución de los valores de actividad enzimática de los extractos, que para las otras temperaturas de análisis. A temperatura de refrigeración se tuvo que la actividad enzimática celulolítica disminuyó pero en menor proporción que a temperatura ambiente y en mayor proporción que a temperatura de congelación, resultados esperados ya que conforme se disminuye la temperatura, se detienen las reacciones químicas asociadas al deterioro de las sustancias [11].

Tabla 5. Variación de la actividad enzimática celulolítica en función del tiempo de los extractos almacenados a 15,5 °C, 3 °C y -14 °C

Actividad Enzimática (UI)							
Días	**T amb (15,5 °C)**	**T ref. (3 °C)**	**T cong. (-4 °C)**	**Días**	**T amb (15,5 °C)**	**T ref. (3 °C)**	**T cong. (-4 °C)**
4	0,255	0,277	0,290	18	0,207	0,227	0,273
6	0,266	0,261	0,288	20	0,212	0,238	0,264
8	0,227	0,252	0,279	22	0,185	0,228	0,262
10	0,242	0,266	0,280	24	0,199	0,229	0,253
12	0,212	0,275	0,300	26	0,179	0,229	0,237
14	0,232	0,251	0,276	28	0,174	0,198	0,228
16	0,206	0,243	0,261	30	0,158	0,190	0,224

En la Tabla 6 se presentan los datos de las constantes de reacción, los coeficientes de regresión lineal y el valor de la energía de activación obtenidos al almacenar los extractos a tres temperaturas diferentes y al haber analizado estos datos como reacción de orden cero y primer orden.

Tabla 6. Variación de la actividad enzimática celulolítica en función del tiempo de los extractos almacenados a 15,5 °C, 3 °C y -14 °C

Temperatura (°C)	ORDEN CERO			ORDEN UNO		
	k (UI/día)	R^2	Ea (kJ/mol)	k (UI/día)	R^2	Ea (kJ/mol)
15,5	0,0035	0,9104	6,681	0,0169	0,9459	11,164
3	0,0028			0,0121		
-14	0,0025			0,0097		

Se observa que el valor del coeficiente de regresión para el modelo de deterioro de orden uno es mayor que el coeficiente correspondiente al deterioro de orden cero, un resultado esperado, ya que la mayoría de procesos de degradación enzimática corresponden a modelos de primer orden [11].

3.6 Estudio de la estabilidad de los extractos con actividad ligninoperoxidásica

El estudio de la estabilidad de los extractos con actividad ligninoperoxidásicase realizó con los mismos criterios que los empleados para la actividad celulolítica, es decir, se almacenaron los extractos a tres temperatura, se determinó la variación de la actividad en función del tiempo y con esos datos se determinaron las constantes de deterioro k, y la energía de activación Ea, mediante regresiones lineales.
En la tabla 7 se presentan los resultados de la actividad enzimática manganeso peroxidásica en función del tiempo.
Al igual que para la actividad celulolítica se tiene que el almacenamiento en congelación produce una menor pérdida de actividad enzimática, lo que significa que a -14 °C los extractos son más estables.

Tabla 7. Variación de la actividad enzimática manganeso peroxidásica en función del tiempo de los extractos almacenados a 15,5 °C, 3 °C y -14 °C

Actividad Enzimática (UI)							
Días	**T amb (15,5 °C)**	**T ref. (3 °C)**	**T cong. (-4 °C)**	**Días**	**T amb (15,5 °C)**	**T ref. (3 °C)**	**T cong. (-4 °C)**
4	0,052	0,064	0,055	18	0,038	0,043	0,054
6	0,061	0,069	0,073	20	0,039	0,049	0,054
8	0,056	0,055	0,068	22	0,042	0,038	0,057
10	0,051	0,057	0,058	24	0,032	0,046	0,050
12	0,050	0,062	0,066	26	0,038	0,040	0,046
14	0,048	0,049	0,055	28	0,037	0,041	0,049
16	0,053	0,055	0,066	30	0,024	0,032	0,042

En la Tabla 8se presentan los datos de las constantes de reacción, los coeficientes de regresión lineal y el valor de la energía de activación, obtenidos al almacenar los extractos con actividad manganeso peroxidásicaa tres temperaturas diferentes y al haber analizado estos datos como reacción de orden cero y primer orden.

Tabla 6. Variación de la actividad enzimática peroxidásica en función del tiempo de los extractos almacenados a 15,5 °C, 3 °C y -14 °C

Temperatura (°C)	ORDEN CERO			ORDEN UNO		
	k (UI/día)	R^2	Ea (kJ/mol)	k (UI/día)	R^2	Ea (kJ/mol)
15,5	0,0012	0,8441	1,888	0,0299	0,9982	9,399
3	0,0012			0,0245		
-14	0,0011			0,0189		

En este caso, al analizar el coeficiente de regresión, se observa que la pérdida de la actividad enzimática obedece a una reacción de orden uno, como era esperado.

4. CONCLUSIONES

Los valores máximos de actividad enzimática celulolítica en todas las corridas de fermentación del hongo *Lentinusedodes* se presentaron en los días de la primera cosecha con un valor promedio de 0,3042 UI; y en el día de la segunda cosecha (o

último día de fermentación) con un valor promedio de 0,246 UI.

La máxima actividad celulolítica se obtuvo en el periodo de cosecha. Se observó que la generación de actividad celulolítica está íntimamente relacionada con el crecimiento del hongo y sus requerimientos nutricionales.

En el proceso de fermentación del hongo *Lentinusedodes* se generó una mínima cantidad de ligninoperoxidasa, el máximo valor promedio obtenido fue de $9{,}43\times10^{-3}$ UI correspondiente al último día de fermentación.

La máxima actividad enzimática ligninoperoxidásica parecería no haber estado relacionada con un periodo específico de crecimiento del hongo y finalmente.

La máxima producción de la enzima manganeso peroxidasa estuvo asociado a la fase de desarrollo del micelio ya que en dicho periodo se presentaron los valores máximos de producción de esta enzima, con un valor promedio de $5{,}31\text{x}10^{-2}$ UI.

Los extractos enzimáticos con actividad celulolítica y manganeso peroxidásica son más estables cuando se almacenan a temperaturas de congelación, seguido del almacenamiento en refrigeración y son menos estables cuando se almacenan a temperatura ambiente.

El estudio de estabilidad de los extractos con actividad celulolítica y manganeso peroxidásica parecen obedecer a un modelo de deterioro de primer orden.

El valor de la energía de activación para la estabilidad de la actividad enzimática celulolítica ajustada a un modelo de primer orden fue de 11,164 kJ/mol.

El valor de la energía de activación para la estabilidad de la actividad enzimática manganeso peroxidásica ajustada a un modelo de primer orden fue de 9,399 kJ/mol.

REFERENCIAS

[1] E. Abadulla, T.Tzanov, S. Costa, KH. Robra, A. Cavaco-Paulo y Gübitz, (2000), Decolorization and detoxification of textile dyes with a laccase from Trametes hirsute.*Application Environ Microbiol*, 66, pp. 3357-3362.

[2] M.Barba, "Influencia de la antigüedad de la cepa en el rendimiento del hongo comestible *Pleurotos ostreatus*. Ensayos de fructificación del hongo comestible *LentinusEdodes*", Proyecto de titulación previo a la obtención del Título de Ingeniero Químico. EscuelaPolitécnicaNacional, Quito, Ecuador, 1998.

[3] P. Béguin y M. Lemaire, (1996), TheCellulosome: An Exocellular, Multiprotein Complex Specialized in Cellulose Degradation. *Critical Review in Biochemistry and Molecular Biology*, 31 (3), pp. 201-236.

[4] J. Braverman, Enzimas. Berk Z. (Ed.). *Bioquímica de los Alimentos*. México D.F., México: Editorial el Manual Moderno S.A, 1990 pp. 30-45.

[5] J. Carrión, "Estudio del efecto de la adición de azúcar y rastrojo de maíz en el rendimiento del cultivo del hongo comestible *Lentinusedodes* en dos sustratos". Proyecto de titulación previo a la obtención del Título de Ingeniero Químico. EscuelaPolitécnicaNacional, Quito, Ecuador, 2000.

[6] S. Couto, y J. Herrera, (2006), Industrial and biotechnological applications of laccases: A review. *BiotechnolAdvantaces*, 24(1), pp. 500-513

[7] N. Curvetto, D. Figlas, M. González y S. Delmastro, (2004), Cáscaras de semilla de girasol. *Mushroom Growers' Handbook*, (2)1, pp. 127-133. [online]. Disponible en: http://www.hongoscomestibles-latinoamerica.com/.

[8] J. Grant, "Manual sobre la fabricación de pulpa y papel", primera edición, Compañía Editora Continental, Méjico, Méjico, 1966 p. 678.

[9] T. Ghose,(1987), Measurement of Cellulase Activities, *Pure & Applied Chemistry*, 59 (2), pp. 257-268.

[10] C. Israilides y A. Philippoussis, (2003), Bio-technologies of recycling agro-industrial wastes for the production of commercially important polysaccharides and mushrooms. *Biotechnol Genet Eng Rev*, 20(4), pp. 247-259.

[11] T. Labuza y D. Riboh, (1982), Theory and application of Arrhenius kinetics the prediction of nutrient losses in foods. *Food Technology*, 46 (10), pp. 66-74.

[12] L. Lynd, P. Weimer, W.Zyl y I. Pretorius, (2002). Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology.*MicrobiolMol Bio Rev*, 66(4), pp. 506-577.

[13] P. Lopes, M. Teixeira, A. Nunes y L. Durrant (2009), Purification and partial characterization of manganese peroxidase from *Bacillus pumilus* and *Paenibacillus*sp, *Brazilian Journal of Microbiology*, 40, pp. 818-826.

[14] A. Martínez, M. Speranza, F. Ruiz-Dueñas, P. Ferreira, S. Camarero, F. Guillén, M. Martínez, A. Gutiérrez y J. del Río, (2005), Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin, *International Microbiology*, 8, pp. 195-204.

[15] M. Miller y S.C. Jong, (1987). Commercial cultivation of shiitake in sawdust filled plastic bags. *Crop Science: Cultivating Edible Fungi*, 10(10), pp. 421-426.

[16] S. Montoya, "Actividad enzimática, degradación de residuos sólidos orgánicos y generación de biomasa útil del macromiceto*Grifola Frondosa*". Tesis de Grado – Maestría en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Manizales-Colombia, 2008.

[17] D. Moore,*Fungal Morphogenesis*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge UniversityPress, 1998, p. 159.

[18] M. Morais, A. Ramos, A. Matos y E. Santos, (2000). Production of shiitake mushroom (*Lentinusedodes*) on lignocellulosic residues. *Food science and Technology International*, 6(2), pp. 123-128. [online], Disponible en: http://fst.sagepub.com/content/6/2/123.short.

[19] K. Niladevi. "LigninoLythic Enzymes". En *"Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilization"*, P. Singh nee` Nigam, A. Pandey Editor, Springer, Irlanda del Norte, ReinoUnido, 2009, pp. 398-410.

[20] J. Pérez y T. Jeffries, (1992). Roles of Manganese and organic acid chelators in regulating lignin degradation and biosynthesis of peroxidases by *Phanerochaetechrysosporium*. *App EnvironlMicrobiol*, 58, pp. 2402-2409.

[21] D. Royse, (2001). Cultivation of Shiitake on Natural and Synthetic Logs. [online]. Disponible en: de http:// www.cas.psu.edu.

[22] J. Rui, I. Schönsee y D. Barcelo, (1998). Determination of sulfonatedazo dyes in groundwater and industrial effluents by automated solid-phase extraction folllowed by capillary electrophoresis/mass spectrometry. *Journal Mass Spectrom*, 33, pp. 653-663.

[23] M. Tien y K. Kirk, (1984), Lignin-degrading enzyme from Phanaerochaetechrysosporium: Purification, characterization and catalytic properties of a unique H_2O_2-requiring oxygenase, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 81, pp. 2280 - 2284.

[24] Y. Villa, "Determinación de la cinética de crecimiento del Hongo Phanerochaetechrysosporium en residuos lignocelulósicos y determinación de la actividad ligninoperoxidásica en el sustrato a escala de laboratorio", Tesis Previa a la Obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, 2007.

Obtención de Extractos Enzimáticos con Actividad Celulolítica y Ligninolítica a Partir del Hongo *Pleurotus ostreatus* 404 y 2171 en Rastrojo de Maíz

Vaca M.*; Izurieta B.*; Espín N.*
**Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria*
Quito, Ecuador (Tel: 593-2-2507-144; e-mail: mónica_vp@hotmail.com; bolívar.izurieta@gmail.com; neyda.espin@epn.edu.ec)

Resumen: *Se determinaron los días de máxima generación de tres las actividades enzimáticas celulolítica, manganeso peroxidásica y lignino peroxidásica en los extractos obtenidos durante la fermentación en rastrojo de maíz de las cepas 404 y 2171 del hongo comestible Pleurotus ostreatus. La actividad enzimática fue determinada espectrofotométricamente. La mayor actividad enzimática obtenida fue la celulolítica, seguida de la manganeso peroxidásica; no se obtuvo actividad lignino peroxidásica. La actividad celulolítica tuvo sus máximos valores en los días de la cosecha del hongo comestible, la actividad manganeso peroxidásica presentó sus máximos valores en el período de desarrollo del micelio. La cepa de Pleurotus ostreatus 2171 presentó mayor actividad enzimática.*

Palabras clave: *Pleurotus ostreatus; Actividad Enzimática; Lignino Peroxidasa; Manganeso Peroxidasa; Celulasa.*

Abstract: *The aim of this project was to determine the time of maximum enzymatic activity generation of cellulase, manganese peroxidase and lignin peroxidase in extracts obtained from corn straw fermentation with two strains of the edible mushroom Pleurotus ostreatus 404 and 2171. Enzyme activities were determined spectrophotometrically. The highest enzyme activity, obtained for the two strains of fungi, was cellulolytic activity, followed by manganese peroxidase activity. Lignin peroxidase activity was not detected. Cellulolytic activity had its maximum values in the days of the edible mushroom harvest. Manganese peroxidase activity showed the highest values during mycelial period. Pleurotus ostreatus strain 2171 showed higher enzymes activities.*

Keywords: *Pleurotus ostreatus; Enzymatic Activity; Lignin Peroxidase; Manganese Peroxidase; Cellulase; Corn Straw.*

1. INTRODUCCIÓN

La agricultura y las industrias de alimentos y de papel generan una gran cantidad de desechos lignocelulósicos que constituyen un problema ambiental. Sin embargo, esta gran cantidad de biomasa considerada como desecho, puede convertirse en materia prima para la generación de varios productos de interés comercial mediante la degradación de la lignina y la celulosa.

Los hongos comestibles como el *Pleurotus ostreatu*s son degradadores eficientes de lignina y celulosa ya que producen durante su crecimiento enzimas lignocelulolíticas. Por lo tanto, el empleo de desechos agroindustriales como sustrato sólido para el crecimiento del hongo permitiría no solamente obtener un alimento como es el hongo comestible sino también extractos enzimáticos celulolíticos y ligninolíticos del material fermentado residual, lo que daría un gran valor agregado a los desechos agroindustriales.

Las celulasas y enzimas relacionadas se usan en industrias de alimentos, de textiles, de pulpa y papel así como también son empleadas para fines de investigación. Los trabajos sobre este campo se ven incentivados por la demanda cada vez más creciente de enzimas con actividad lignocelulósica [1].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Se utilizaron dos cepas de *Pleurotus ostreatus* 404 y 2171 proporcionadas por el Laboratorio de Bioprocesos de la Escuela Politécnica Nacional. El rastrojo de maíz utilizado fue obtenido de la ciudad de Atuntaqui, ubicada en la provincia de Imbabura.

Los reactivos empleados fueron: Alcohol veratrílico de Aldrich; Bisulfito de sodio; PDA; MA; Ácido acético y Tartrato sodio y potasio de Fisher; DNS y Tartrato sódico de Sigma; Acetato de sodio; Agua oxigenada e Hidróxido de sodio de Merck; Carboximetilcelulosa de HiMedia Lab.;

Albúmina y Ácido cítrico de J.T.Baker; Fenol y Ácido tartárico de BDH Lab.

2.2 Preparación del inóculo del hongo Pleurotus ostreatus 404 y 2171

Se duplicaron las cepas 404 y 2171 del hongo *Pleurotus ostreatus* en tubos de ensayo con papa dextrosa agar como medio de cultivo y después en cajas Petri con malta agar. Se incubaron a 25 ºC en una estufa marca Boekel Industries INC Modelo 132000, hasta que el micelio cubrió en su totalidad la superficie de la caja. Se prepararon frascos de vidrio de una capacidad de 500 mL, con 120 g de trigo seco y 240 mL de agua, por cada frasco (relación constante 1:2). Los frascos se esterilizaron a 121 ºC por 15 min y se inocularon con el hongo. Los frascos se almacenaron en la estufa a 25 ºC hasta que el micelio cubrió en su totalidad los granos de trigo. El trigo de los frascos constituyó el inóculo para la siembra en las fundas.

2.3 Caracterización del rastrojo de maíz

Se determinó el contenido de lignina; celulosa; y, resinas, ceras y grasas del rastrojo de maíz utilizado en la fermentación. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Pulpa y Papel de la Escuela Politécnica Nacional. Se utilizaron los métodos descritos en el Manual sobre la Fabricación de Pulpa y Papel [7] y las normas TAPPI-T-13-os-54 para determinación de lignina, TAPPI-T-17-m-55 para celulosa, y TAPII-T-6-os-59 para resinas y ceras.

2.4 Desarrollo del micelio, fructificación y cosecha

Se picó el rastrojo de maíz para obtener fracciones entre 3 y 5 cm. Se esterilizó el sustrato en agua a 90 ºC, por un período de 1 h, en un autoclave marca New Brunswick, modelo AE15-10.

Se utilizaron fundas plásticas de 17,78 x 25,40 cm (7 x 10 pulgadas), las misma que se llenaron con capas alternadas de rastrojo de maíz y de inóculo en una relación del 10% del peso total del sustrato contenido en la funda. El peso total en cada funda fue de aproximadamente 0,25 kg.

Se llevaron las fundas a una cámara oscura. Dos veces al día, se controló la aireación y humidificación de la cámara para mantener una humedad relativa superior al 80% y una temperatura entre 16 y 20 °C. Las fundas permanecieron en la cámara oscura hasta el desarrollo completo del micelio.

Las fundas pobladas completamente por el hongo fueron llevadas a una cámara claro–obscura, para promover el aparecimiento de los cuerpos fructíferos, mediante la presencia de luz tenue. Se mantuvieron las condiciones de temperatura 16 y 20 °C y de humedad relativa superior al 80%.

La cosecha se realizó en los días en los cuales se observó un desarrollo completo del cuerpo fructífero. Se realizaron dos cosechas.

Los rendimientos biológicos del hongo se determinaron al dividir el peso del hongo cosechado de cada funda, para el peso de rastrojo de maíz seco en esa funda. Este resultado se expresó en porcentaje. Se reportó, para cada hongo, un promedio de los rendimientos biológicos de todas las fundas cosechadas para cada corrida.

2.5 Obtención de extractos y determinación de las actividades enzimáticas

Para la determinación de la actividad enzimática, se tomaron muestras dos veces por semanas, en cada muestreo se seleccionaron al azar dos fundas para obtener los extractos enzimáticos El contenido de cada funda se homogeneizó. Para cada análisis enzimático se pesaron 45 g de sustrato fermentado y se colocaron en un erlenmeyer de 250 mL, con 75 mL de la solución tampón, correspondiente a cada ensayo. Se colocaron los frascos erlenmeyer en un agitador marca New Brunswick, por 30 min. Luego se filtró el sustrato y se obtuvo el extracto en el que se determinaron las actividades enzimáticas.

La actividad celulolítica se determinó según el método de Miller [13] [4]. Se utilizó como sustrato una solución de carboximetilcelulosa al 2% en solución tampón de citrato de sodio 0,05 M pH 4,8. Se agregaron 0,5 mL de extracto enzimático a un tubo de ensayo, de al menos 25 mL de capacidad. Se agregaron 0,5 mL de la solución sustrato y se incubó 30 min, a 50 ºC en un baño maría marca Cole Parmer Polystad Modelo 1200-00 Circulator. Se agregaron 3,0 mL de reactivo DNS y se colocó en agua en ebullición por 5 min. Después de hervir, los tubos se trasladaron a un baño de agua fría para detener la reacción. Se agregaron 20 mL de agua destilada a cada tubo y se homogeneizaron las mezclas. Se midió la absorbancia a 540 nm en un espectrofotómetro marca Labomed. Inc. Spectro UV-VIS Double Beam UVD 3500. La concentración de azúcares reductores se calculó mediante la ecuación de regresión, obtenida de una curva patrón con D-glucosa anhidra.

La actividad manganeso peroxidásica fue medida, espectrofotométricamente, de acuerdo con Lopes *et al*. [11]. En un tubo de ensayo de 10 mL se colocaron 0,1 mL de tampón acetato de sodio 0,1 M (pH 4,5); 0,05 mL de una solución de $MnSO_4$ 2 mM; 0,20 mL de una solución de albúmina al 0,5% y 0,05 mL de una solución de H_2O_2 2 mM en tampón de fosfato de sodio 0,2 M (pH 8,0). La mezcla se dejó reaccionar en un baño maría a 30 ºC por 10 min. Se detuvo la reacción con adición de 0,04 mL de una solución de NaOH 2 N. Para cada muestra se preparó un blanco sin la adición del peróxido de hidrógeno. De cada muestra y blanco, correspondiente, se leyó la absorbancia a 610 nm (ε = 22000 $M^{-1}cm^{-1}$).

La actividad lignino peroxidásica fue medida espectrofotométricamente [17] [18]. En un tubo de ensayo de 10 mL se colocaron 0,5 mL de extracto enzimático y se agregaron 0,015 mL de una solución de alcohol veratrílico al 20% en volumen; 9,4 mL de una solución de tartrato de sodio 0,15 M (pH = 3,0); 0,1 mL de una solución de Tween 80 al 10% en volumen y se inició la reacción al añadir 0,02 mL de

una solución de peróxido de hidrógeno al 10% en volumen. La mezcla se dejó reaccionar en un baño maría marca Julabo SW22, a 30 ºC, por 60 min. Se leyó la absorbancia a 310 nm ($\varepsilon = 9300\ M^{-1}cm^{-1}$).

La actividad enzimática se expresó en Unidades Internacionales (UI). Según la Comisión de Enzimas de la Unión Internacional de. Bioquímica y Biología Molecular (UIBBM), una UI se define como "aquella cantidad de enzima que cataliza la transformación de 1 mmol de sustrato o la formación de 1 mmol de producto por minuto, bajo condiciones definidas" [16]

2.6 Determinación de los períodos de mayor generación de las actividades enzimáticas

Se realizó una primera corrida experimental de fermentación como prueba preliminar para determinar condiciones de muestreo, tiempos de obtención de los extractos y curvas de calibración para la determinación de las actividades enzimáticas. Con base en esta prueba preliminar, se realizaron una segunda y tercera corridas de fermentación para la obtención de los datos definitivos de las tres actividades enzimáticas.

Para cada cepa de hongo, se calcularon las actividades enzimáticas cada muestreo. Para cada cepa de hongo se graficaron las tres actividades enzimáticas calculadas en función del tiempo, para determinar la actividad enzimática que presenta un mayor valor comparada con las otras, y sus tendencias respecto al tiempo de fermentación.

Para la determinación de los períodos de mayor generación de las actividades enzimáticas, para cada cepa de hongo se comparó el gráfico de cada actividad enzimática en función del tiempo con los períodos de crecimiento del micelio y fructificación, así como con los días de cosecha de cada cepa de hongos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización química del rastrojo de maíz

Los resultados de la caracterización química del rastrojo de maíz, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización del rastrojo de maíz

Analito	Resultados (%)
Humedad	9,86
Resinas, ceras y grasas	9,52
Celulosa	41,60
Lignina	18,44
Otros*	20,58

*Obtenido por diferencia

El rastrojo de maíz tiene un contenido alto de lignina y celulosa, por lo que es considerado un residuo agroindustrial lignocelulósico, ideal para la fermentación en medio sólido del hongo comestible *Pleurotus ostreatus*, que es un hongo de pudrición blanca que degrada la lignina y la celulosa. Los hongos de pudrición blanca como el *Pleurotus ostreatus* degradan en primer lugar la lignina presente en la pared celular y dejan un tejido de color blanco compuesto principalmente de celulosa [3].

El contenido de celulosa del rastrojo de maíz, utilizado en la fermentación, es superior al contenido de lignina del mismo, por lo cual se espera una mayor generación enzimática para la actividad celulolítica, en comparación con la actividad manganeso peroxidásica y lignino peroxidásica que son específicas en la degradación de la lignina [9].

El hongo *Pleurotus ostreatus* requiere un contenido de humedad en el sustrato entre el 50 y 80 % [3]; debido a que el rastrojo de maíz seco analizado presenta un contenido de humedad de 9,86%, que es muy bajo para el crecimiento del hongo, es necesario hidratarlo, lo que se consigue durante la esterilización del sustrato, cuando se realiza la cocción a 90 °C por 4 horas.

El término otros podría asociarse a otros compuestos como hemicelulosa, pectinas, pentosanas que suelen estar presentes como parte de la composición de las maderas [10]

3.2 Períodos de desarrollo del micelio, fructificación y cosecha

Los períodos de crecimiento del micelio y de fructificación de las dos cepas de hongo comestible *Pleurotus ostreatus*, así como los días de cosecha con su respectivo rendimiento biológico se muestran en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Períodos de crecimiento del hongo *Pleurotus ostreatus* 404

PARÁMETRO	Tiempo (días)	
	SEGUNDA CORRIDA	TERCERA CORRIDA
Período de crecimiento del micelio	0 – 19	0 - 20
Período de fructificación	19 - 39	20 - 35
Primera cosecha	22	20
Rendimiento biológico (g hongo/100 g rastrojo seco)	58,76	59,23
Segunda cosecha	29	31
Rendimiento biológico (g hongo/100 g rastrojo seco)	52,92	52,02

Tabla 3. Períodos crecimiento del hongo *Pleurotus ostreatus* 2171

PARÁMETRO	Tiempo (días)	
	SEGUNDA CORRIDA	TERCERA CORRIDA
Período de crecimiento del micelio	0 – 19	0 - 20
Período de fructificación	19 - 39	20 - 35
Primera cosecha	29	28
Rendimiento biológico (g hongo/100 g rastrojo seco)	59,61	55,67
Segunda cosecha	39	35
Rendimiento biológico (g hongo/100 g rastrojo seco)	50,63	46,85

Para las dos cepas de hongos, el período de crecimiento del micelio dura aproximadamente 20 días, después de los cuales los hongos pasan a la cámara clara-oscura para dar inicio al

período de fructificación. Se observa que la cepa 404 presenta un periodo menor para la primera cosecha (20 – 22 días) y la para la segunda cosecha (29 – 31 días) que el que presenta la cepa 2171, cuyos días de cosecha alcanzan los 28-29 y los 35- 39 días para la primera y la segunda cosecha, respectivamente.

Trabajos previos, realizados por Flores [2] y Pazos [14] para el cultivo sobre rastrojo de maíz del hongo comestible *Pleurotus ostreatus* 2191, muestran períodos de desarrollo del hongo comestible entre 28 y 46 días para primera y segunda cosecha y resultados de rendimientos biológicos de alrededor del 50%. Resultados similares a los obtenidos en el presente trabajo.

3.3 Determinación de las actividades enzimáticas

En las Figs. 1 y 2 se muestran los valores de las actividades enzimáticas calculadas para la cepa de *Pleurotus ostreatus* 404 a diferentes tiempos, durante la fermentación en rastrojo de maíz en la segunda y la tercera corrida de fermentación, respectivamente.

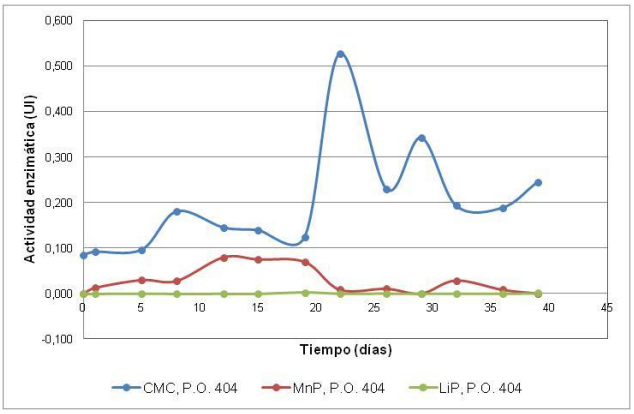


Figura 1. Actividades enzimáticas celulolítica (CMC), manganeso peroxidásica (MnP) y lignino peroxidásica (LiP) a diferentes tiempos para la segunda corrida de fermentación de la cepa de *Pleurotus ostreatus 404*

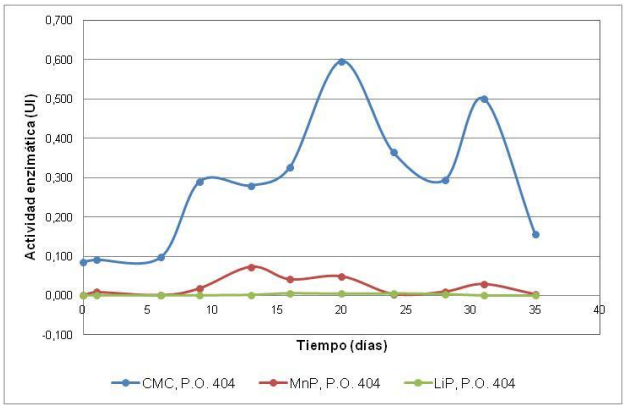


Figura 2. Actividades enzimáticas celulolítica (CMC), manganeso peroxidásica (MnP) y lignino peroxidásica (LiP) a diferentes tiempos para la tercera corrida de fermentación de la cepa de *Pleurotus ostreatus 404*

En las Figs. 3 y 4 se muestran los valores de las actividades enzimáticas calculadas para la cepa de *Pleurotus ostreatus* 2171 a diferentes tiempos, durante la fermentación en rastrojo de maíz en la segunda y la tercera corrida de fermentación, respectivamente

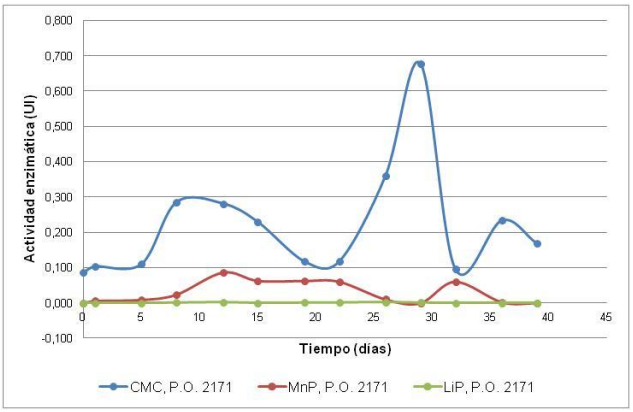


Figura 3. Actividades enzimáticas celulolítica (CMC), manganeso peroxidásica (MnP) y lignino peroxidásica (LiP) a diferentes tiempos para la segunda corrida de fermentación de la cepa de Pleurotus ostreatus 2171

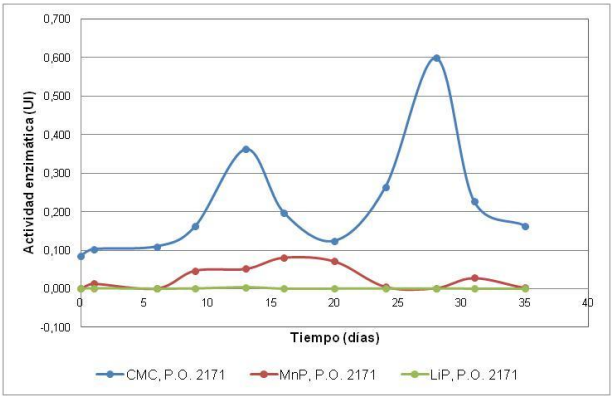


Figura 4. Actividades enzimáticas celulolítica (CMC), manganeso peroxidásica (MnP) y lignino peroxidásica (LiP) a diferentes tiempos para la tercera corrida de fermentación de la cepa de *Pleurotus ostreatus 2171*

Al observar estas cuatro figuras, se nota que la actividad enzimática más alta es la actividad celulolítica, seguida de la actividad manganeso peroxidásica mientras que la actividad lignino peroxidásica es prácticamente nula.

Se puede ver que la tendencia de las curvas para todas las enzimas es la misma para las dos cepas de hongo. La diferencia se presenta en los días de máxima generación de las actividades enzimáticas, entre los días 20 y 22 para la cepa 404, y entre los días 28 – 30 para la cepa 2171.

Como ya se mencionó, la tendencia de las curvas para las dos cepas es similar, por lo que al comparar el comportamiento de las dos cepas de *Pleurotus ostreatus* durante la segunda y tercera corridas de fermentación, se tiene que para las dos cepas en el período de crecimiento del micelio, la actividad manganeso peroxidásica aumenta y se mantiene en sus máximos valores, y cuando se acerca el período de

fructificación y cosecha, esta actividad disminuye y tiende a cero, mientras que la actividad celulolítica presenta sus máximos valores en los días de la cosecha.

De igual manera, al terminar los días de la primera cosecha, la actividad manganeso peroxidásica aumenta nuevamente y la celulolítica disminuye, hasta la segunda cosecha, donde se obtiene un segundo pico máximo en la actividad celulolítica, mientras que la manganeso peroxidásica disminuye hasta tender a cero.

En la segunda corrida de fermentación, para la cepa 404 el valor máximo de actividad celulolítica es de 0,527 UI, alcanzado en el día 22 de fermentación. Para la cepa 2171 el valor máximo obtenido es de 0,677 UI, en el día 29 de fermentación. En la tercera corrida, para la cepa 404 el valor máximo de actividad celulolítica es de 0,596 UI, alcanzado en el día 20 de fermentación. Para la cepa 2171 el valor máximo obtenido es de 0,599 UI, en el día 28 de fermentación.

Durante la segunda corrida de fermentación, para la cepa de *Pleurotus ostreatus* 404, el máximo valor de actividad manganeso peroxidásica es de 7,93 x 10^{-2} UI obtenido en el día 12 de fermentación. Para la cepa 2171 el valor máximo es de 8,63 x 10-2 UI alcanzado en el día 12 de fermentación. En la tercera corrida, para la cepa de *Pleurotus ostreatus* 404, el valor de actividad enzimática manganeso peroxidásica máximo es de 7,28 x 10-2 UI obtenido en el día 13 de fermentación. Para la cepa 2171 el valor máximo obtenido es de 8,09 x 10-2 UI alcanzado en el día 16 de fermentación.

Los resultados obtenidos son razonables si se asocian con la forma de actuar de los hongos de pudrición blanca. Se sabe que la lignina evita que los materiales lignocelulósicos se hinchen y es responsable por la rigidez e integridad de estos materiales. Además, la presencia de la lignina es responsable de restringir la accesibilidad de las enzimas al material lignocelulósico para su hidrólisis y degradación [8].

Para los hongos de pudrición blanca como el *Pleurotus ostreatus*, se han propuesto dos mecanismos de degradación de los materiales lignocelulósicos. En el primer mecanismo se degrada la lignina, celulosa y hemicelulosa simultáneamente. En el segundo mecanismo, se degrada en primer lugar la lignina y hemicelulosa presentes en el sustrato, para luego permitir la degradación de la celulosa. En el segundo mecanismo de degradación, la lignina es degradada en la primera etapa del crecimiento del hongo para permitir la accesibilidad enzimática al resto de materiales celulósicos [12].

De acuerdo con las determinaciones realizadas, la actividad manganeso peroxidásica se mantiene en valores altos hasta la etapa de fructificación. Una vez alcanzada la etapa de fructificación, esta actividad ligninolítica disminuye y produce un aumento de la actividad celulolítica. Estos resultados indicarían que la lignina sería degradada previamente, y después el hongo, para desarrollar el cuerpo fructífero, empezaría a degradar la celulosa para obtener los azúcares necesarios para su crecimiento.

La actividad lignino peroxidásica en ninguno de los casos presenta valores altos, en comparación con las otras actividades medidas, sino que se mantiene con valores que tienden a cero. En trabajos realizados, mediante fermentación en medio sólido con *Pleurotus ostreatus*, por Gupte *et al*. [6], Guillén-Navarro et al. [5], Vyas y Molitoris [19] no se detectó actividad enzimática lignino peroxidásica para el hongo *Pleurotus ostreatus*. Gupte *et al*. [6] utilizaron como sustrato paja de trigo, paja de arroz, rastrojo de maíz y cáscaras de coco. Guillén-Navarro *et al*. [5], trabajaron con cultivo en medio sólido en un biorreactor con sustrato sólido compuesto por dextrosa, extracto de levadura y agar. Vyas y Molitoris [19] trabajaron con fermentación en medio sólido con paja como sustrato. En los tres trabajos realizados, la actividad lignino peroxidásica también se midió por el método de Tien y Kirk [17].

La falta de actividad lignino peroxidásica en el hongo *Pleurotus ostreatus* 404 y 2171 sugiere que existen otras enzimas responsables de la producción de radicales libres en la degradación de la lignina por estas cepas de hongo. Así, la Pérez y Jeffries [15], mencionan que la laccasa es la enzima ligninolítica encontrada con mayor frecuencia en los hongos de pudrición blanca.

3.4. Determinación de los períodos de mayor generación de las actividades enzimáticas

Para determinar los períodos de mayor generación de las actividades enzimáticas estudiadas, se comparó la cinética de generación de cada una de las tres actividades enzimáticas y los picos máximos de actividad enzimática, con los períodos de crecimiento del hongo.

En las Tablas 6 y 7 se muestran los períodos de mayor generación enzimática.

La actividad lignino peroxidásica no presenta un período definido de generación al comparar ambas corridas, y sus valores tienden a ser cero para ambas cepas.

Tabla 6. Tiempos y valores de máxima generación enzimática para el *Pleurotus ostreatus* cepa 404

PARÁMETRO	SEGUNDA CORRIDA	TERCERA CORRIDA
Máxima actividad celulolítica	0,527 UI	0,596 UI
	22 días	20 días
Máxima actividad manganeso peroxidásica	7,93 x 10^{-2} UI	7,28 x 10^{-2} UI
	12 días	13 días
Máxima actividad lignino peroxidásica	2,33 x 10^{-3} UI	5,68 x 10^{-3} UI
	19 días	16 días

Tabla 7. Tiempos y valores de máxima generación enzimática para el *Pleurotus ostreatus* cepa 2171

PARÁMETRO	SEGUNDA CORRIDA	TERCERA CORRIDA
Máxima actividad celulolítica	0,677 UI	0,599 UI
	29 días	28 días
Máxima actividad manganeso peroxidásica	8,63 x 10^{-2} UI	8,09 x 10^{-2} UI
	12 días	16 días
Máxima actividad lignino peroxidásica	1,86 x 10^{-3} UI	3,94 x 10^{-3} UI
	26 días	13 días

Al comparar las dos cepas de *Pleurotus ostreatus* utilizadas, se observa que la cepa 2171 presenta mayores actividades enzimáticas tanto celulolítica como manganeso peroxidásica.

Debido a que la mayor generación enzimática se da para las enzimas celulolíticas cuya máxima generación se da en el período de cosecha del hongo, esta enzima es la que podría tener aplicabilidad comercial, ya que se extrae del sustrato fermentado después de la cosecha, sin interferir con el desarrollo del hongo, para que de esta manera se puedan obtener tanto los cuerpos fructíferos como los extractos enzimáticos y conseguir así un aprovechamiento integral del proceso fermentativo.

4. CONCLUSIONES

La actividad enzimática de acción celulolítica es más representativa, comparada con la actividad de acción ligninolítica, para las cepas 404 y 2171 del hongo *Pleurotus ostreatus*. Los extractos enzimáticos obtenidos están más orientados a actuar sobre la celulosa.

La actividad celulolítica para las dos cepas de *Pleurotus ostreatus* aumenta a medida que avanza el tiempo de fermentación, hasta llegar a un punto máximo en la primera cosecha del hongo comestible. Después de la cosecha, la actividad disminuye y vuelve a presentar una tendencia creciente, con un segundo pico en la segunda cosecha del hongo comestible. A pesar de que la cepa 2171 crece más lenta que la 404, presenta mayores actividades enzimáticas.

La cepa de *Pleurotus ostreatus* 404 presenta un pico máximo de actividad celulolítica en la segunda corrida, correspondiente a 0,527 UI, alcanzada en el día 22 de fermentación. En la tercera corrida se tiene un pico actividad celulolítica de 0,596 UI, alcanzada en el día 20 de fermentación.

La actividad celulolítica para la cepa de *Pleurotus ostreatus* 2171 muestra un pico máximo de actividad celulolítica de 0,677 UI, alcanzada en el día 29 de fermentación. En la tercera corrida se tiene una actividad celulolítica de 0,599 UI, alcanzada en el día 28 de fermentación.

Se observa que la actividad manganeso peroxidásica aumenta en la etapa de fructificación y se mantiene en los máximos valores hasta los días de la cosecha, luego de los cuales disminuye y se vuelve casi nula. Después se obtiene un nuevo aumento de la actividad en la etapa previa a la segunda cosecha, después de la cual vuelve a disminuir hasta llegar a valores cercanos a cero, durante los días de la segunda cosecha.

La cepa 404 de *Pleurotus ostreatus* presenta un pico máximo de actividad manganeso peroxidásica alrededor de los días 12 y 13 de fermentación, en las dos corridas de fermentación.

La actividad manganeso peroxidásica para la cepa de *Pleurotus ostreatus* 2171 es máxima en los días de fermentación 12 y 16 para la segunda y tercera corrida, respectivamente.

Las dos cepas de *Pleurotus ostreatus* estudiadas, no generan actividad lignino peroxidásica, ya que los valores de esta fueron casi nulos en todos los casos estudiados.

La actividad celulolítica presenta sus máximos valores en los días de la cosecha, con el pico máximo el día de la primera cosecha.

REFERENCIAS

[1] M. Bhat, (2000) Cellulases and related enzymes in biotechnology. *Biotechnology Advances*, 18, pp.355-386

[2] C. Flores, "Estudio de la cinética de crecimiento del hongo *Pleurotus ostreatus* 2191 en rastrojo de maíz", Tesis Previa a la Obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, 2005.

[3] J. Garzón y J. Cuervo, (2008), Producción de *Pleurotus ostreatus* sobre residuos sólidos lignocelulósicos de diferente procedencia, *NOVA – Publicación Científica en Ciencias Biomédicas*, 6 (10), pp. 126-140

[4] T. Ghose, (1987), Measurement of cellulase activities, *Pure & Applied Chemistry*, 59 (2), pp. 257-268.

[5] G. Guillén-Navarro, F. Márquez-Rocha, y J. Sanchez-Vázquez, (1998), "Producción de biomasa y enzimas ligninolíticas por *Pleurotus ostreatus* en cultivo sumergido", *Revista Iberoamericana de Micología*, 15, pp. 302-306.

[6] A. Gupte, S. Gupte y H. Patel, (2007), "Ligninolytic enzyme production under solid-state fermentation by white rot fungi", *Journal of Scientific & Industrial Research*, 66, pp. 611-614.

[7] J. Grant, "Manual sobre la fabricación de pulpa y papel", primera edición, Compañía Editora Continental, Méjico, Méjico, 1966 p. 678.

[8] I. Khalil, M. Hoque, M. Basunia, N. Alam y A. Khan, (2011), Production of cellulase by *Pleurotus ostreatus* and *Pleurotus sajor-caju* in solid state fermentation of lignocellulosic biomass, *Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK),* 35, pp. 333-341.

[9] T. Kirk, y R. Farrel, (1987), Enzymatic combustión: the microbial degradation of lignin, *Annual reviews of Microbiology*, 41, pp. 465-505.

[10] D. Klemm, H. Schmauder y T. Heinze, (2002), Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Biopolymers, Vol. ", Wiley / VCH, Alemania*, pp. 275–319

[11] P. Lopes, M. Teixeira, A. Nunes y L. Durrant (2009), Purification and partial characterization of manganese peroxidase from *Bacillus pumilus* and *Paenibacillus* sp, *Brazilian Journal of Microbiology*, 40, pp. 818-826.

[12] A. Martínez, M. Speranza, F. Ruiz-Dueñas, P. Ferreira, S. Camarero, F. Guillén, M. Martínez, A. Gutiérrez y J. del Río, (2005), Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin, *International Microbiology*, 8, pp. 195-204.

[13] G. Miller, (1959), Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Analytical Chemistry*, 31 (3), 426-429.

[14] D. Pazos, "Estudio de la influencia del tamaño del reactor en el crecimiento del hongo *Pleurotus ostreatus* 2191 sobre rastrojo de maíz", Tesis Previa a la Obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, 2004.

[15] J. Pérez y T. Jeffries, (1992). Roles of manganese and organic acid chelators in regulating lignin degradation and biosynthesis of peroxidases by *Phanerochaete chrysosporium*. *App Environl Microbiol, 58*, pp. 2402-2409

[16] E. Racker, (1958), International Unit of Enzyme Activity, *National Academy of Sciences-National Research Council, Science*, 128, pp. 19-20.

[17] M. Tien y K. Kirk, (1984), Lignin-degrading enzyme from Phanaerochaete chrysosporium: Purification, characterization and catalytic properties of a unique H_2O_2-requiring oxygenase, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 81, pp. 2280 - 2284.

[18] Y. Villa, "Determinación de la cinética de crecimiento del Hongo Phanerochaete chrysosporium en residuos lignocelulósicos y determinación de la actividad ligninoperoxidásica en el sustrato a escala de laboratorio", Tesis Previa a la Obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, 2007.

[19] B. Vyas y H. Molitoris, (1995), Involvment of an ectracellular H_2O_2-dependent ligninolytic activity og the white rot fungus *Pleurotus ostreatus* in the decolorization on remazol brilliant blue, *R. Appl. Envirom. Microbiol*., 61, pp. 3019-3927

Desarrollo de Modelos Digitales Para la Dosimetría de la Fuente de Cobalto-60 de la Escuela Politécnica Nacional y el Cálculo de la Fluencia Neutrónica en un Reactor Nuclear

Gómez J.*; Pérez E.*; Salgado F.*; Santos R.*
**Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria*
Departamento de Ciencias Nucleares, Laboratorio de Tecnología de Radiaciones, Quito Ecuador,
Email: jessy_gomez@outlook.com; eliana.mpq@gmail.com;
francisco.salgado@epn.edu.ec;roqueantonio.santos@gmail.com

Resumen:*En este proyecto se trabaja por primera vez en el Ecuador con la simulación de sistemas relacionados con la rama de las Ciencias Nucleares.Se realizó la simulación de la dosimetría de la fuente de Cobalto-60 de la Escuela Politécnica Nacional de Quito (EPN) que emiten fotones gamma y la simulación del flujo neutrónico de un cuarto (1/4) del núcleo de un reactor de agua presurizada (PWR). Debido a las límitaciones computacionales y a la imposibilidad de obtener todos los datos referentes al núcleo completo de un reactor PWR se realizó la simulación de ¼ del nucleo. Para desarrollar los modelos se utilizó el programa MCNP y se especificaron los detalles físicos de cada uno de los modelos simulados, tales como: materiales, superficies, dimensiones y tipo de fuente. En la simulación de la fuente de Cobalto-60 se obtuvieron resultados con un error menor al 15 % comparado con datos reales logrados mediante dosimetría Fricke, por lo tanto este modelo fue validado. La simulación de un cuarto (1/4) del núcleo de un reactor PWRpermitió obtener datos del flujo neutrónico mediante el análisis de criticidad y a partir de estos calcular la distribución de densidad de potencia.*

Palabras clave:*Simulación, MCNP, dosimetría, Cobalto-60, PWR, flujo neutrónico.*

Abstract: *This project begins the simulation of systems related to Nuclear Sciences in Ecuador. It was simulated the dosimetry of Cobalt-60 source of National Polytechnic School of Quito (EPN) that emit gamma photons, and the neutron flux on one quarter (1/4) of the core of a pressurized water reactor (PWR). Due to the computer limitations and the inability of obtaining the whole information of the core of a nuclear reactor, in this work it was only simulated a quarter of this core. MCNP program was used to develop the model. It was necessary to specify the details of each system, such as materials, surfaces, dimensions and type of source. During the simulation of the Cobalt-60 source,it were obtained results with an error of less than 15% when compared with real data achieved by Fricke dosimetry, therefore this model was validated. Simulating a quarter (1/4) of a PWR's core let obtain neutron flux data by analyzing criticality and from these it was possible to calculate the distribution of power density.*

Keywords: *Simulation, MCNP, dosimetry, Cobalt-60, PWR, neutron flux*

1. INTRODUCCION

La simulación de procesos nucleares es una práctica muy extendida dentro del diseño de equipos nucleares. Esto se debe a la incapacidad, en primera etapa, de realizar experimentación con material nuclear y a los altos costos que representa la construcción de equipos para el análisis del comportamiento detallado de una instalación radiactiva [2].

Según el problema en estudio, estas simulaciones pueden enfocarse en el estudio del transporte de las partículas subatómicas o emisiones radiactivas, o en el estudio de los fenómenos de transporte involucrados, especialmente la mecánica de fluidos y la transferencia de calor que intervienen en un proceso nuclear. En el caso de irradiadores industriales, los trabajos de simulación se enfocan en el transporte de los rayos gamma y/o electrones acelerados. En el caso de reactores nucleares los trabajos de modelado y simulación abarcan tanto el transporte de neutrones dentro del núcleo del reactor, como en los fenómenos de transporte que se presentan en estas instalaciones [2].

El estudio del transporte de las partículas subatómicas, como neutrones, protones y/o electrones se fundamenta en la ecuación diferencial en derivadas parciales de Transporte de Boltzman. La solución analítica de esta ecuación no existe, por lo que esta se resuelve empleando técnicas numéricas asistidas por poderosos programas computacionales. Una de estas técnicas es la Técnica Montecarlo, que consiste en estudiar que ocurre con una partícula en su movimiento a lo largo de un medio. Cuando se estudia un gran número de partículas, el resultado obtenido por el método es muy cercano a la realidad [4].

La mecánica de fluidos y la transferencia de calor se suelen estudiar juntas en una disciplina que en ingeniería nuclear recibe el nombre de termohidraúlica, esta tiene su sustento en la ecuación diferencial en derivadas parciales de Navier-Stokes [10]. El estudio de esta ecuación se hace a través del

método de volúmenes finitos que consiste en dividir el sistema en estudio, por ejemplo el núcleo del reactor, en volúmenes discretos, de manera que el resultado de la ecuación diferencia en el elemento si pasa a ser la condición de frontera del elemento i+1 en un proceso iterativo [2]. Cuando se divide de forma adecuada el sistema en un gran número de volúmenes finitos el resultado es similar al comportamiento real. Debido al número de datos y a la complejidad de los sistemas en la actualidad la solución de esta ecuación se hace con paquetes informáticos.

En este trabajo se desarrolló un modelo digital en el programa MCNP que simuló la dosimetría de la fuente de Cobalto-60 y que permitió obtener el valor referencial de la dosis absorbida en cualquier punto de la cámara de irradiación de la EPN, cuando esta se encontraba vacía, con la finalidad de poder planificar los procesos de irradiación y ofrecer un diagnóstico aproximado de la distribución de dosis y se utilizó en programa MCNP para obtener un modelo digital que permitió calcular el flujo neutrónico térmico de una sección del núcleo de un reactor nuclear de agua presurizada (PWR), de donde se obtuvo la distribución de la población neutrónica, la misma que sirvió para un posterior análisis termohidráulico de la misma sección. Los resultados del flujo neutrónico fueron transformados a densidad de potencia, los mismos que a través del programa MATLAB sirvieron para obtener el gráfico de la distribución de densidad de potencia en 3D para un cuarto (1/4) del núcleo del reactor PWR, lo cual es la base para el posterior desarrollo de un CFD elemental para simular el comportamiento de un reactor PWR.

2. METODOLOGÍA

2.1 Obtención del modelo digital MCNP para simular la dosimetría de la fuente de Cobalto-60 de la EPN y validación del modelo mediante dosimetría Fricke

Previo al desarrollo del modelo digital se obtuvieron datos experimentales de dosis absorbida mediante dosimetría Fricke. Estos valores fueron utilizados posteriormente para validar el modelo digital desarrollado en el programa MCNP.

2.1.1 Solución Fricke

La preparación de la solución Fricke se realizó con base en la norma ASTM E1026: Procedimiento normativo para el uso del sistema de referencia estándar de dosimetría Fricke, aprobada el 1 de enero de 2004, como se muestra en laFig.1.

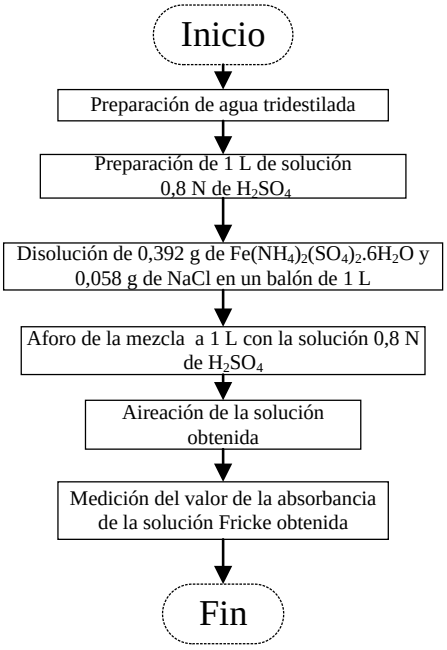


Figura1. Diagrama de flujo de la preparación de la solución Fricke

La solución Frickefue irradiada y posteriormente se midió la absorbancia y, mediante la expresión (1) se obtuvo el valor de dosis absorbida [7].

$$\mathrm{D(Gy)} = \frac{\mathrm{Na} \cdot \Delta \mathrm{A}}{\rho \cdot \mathrm{G(Fe^{3+})} \cdot \varepsilon \cdot \mathrm{d}} \qquad (1)$$

Donde:
Na es el número de Avogadro,
ΔAes valor de cambio de absorbancia,
ρes la densidad de la solución Fricke,
$G(Fe^{3+})$es el valor del rendimiento de la reacción,
εes el coeficiente de absorción molar linear de los iones férricos y,
d es la longitud del camino óptico.

2.1.2 Obtención del mapa de dosis de la cámara de irradiación vacía mediante el método de dosimetría Fricke

Para realizar el mapa de dosis primero se calibró el sistema dosimétrico Fricke, lo que permitió garantizar que los datos de dosis absorbida sean estadísticamente confiables.

Para el mapa de dosis absorbida se fijó una altura de 20 cm desde el piso y se establecieron 5 distancias con respecto a la fuente, las cuales debían estar distribuidas en todo el espacio de la cámara de irradiación, estas distancias fueron de 20, 40, 60, 100 y 175 cm.

Se instalaron los soportes con referencia en los puntos cardinales, en cada distancia con respecto a la fuente de Cobato-60, se ubicaron 8 dosímetros distribuidos en forma circular, a excepción de 20 y 175 cm, donde se colocaron 4dosímetros.En cada soporte se colocaron 3 tubos de ensayo que contenían la solución Fricke.

Se fijóun tiempo para medir la dosis, el mismo que se mantuvo constante para todas la distancias.Esteperiodo se determinó con base en el tiempo necesario para obtener una dosis de 300 Gy a 20 cm de distancia con respecto a la fuente. El proceso de irradiación se realizó por 3 ocasiones.

Con los resultados anteriores se determinó la tasa de dosis absorvida.

En la Fig. 2 se muestra un esquema de la cámara de irradiación y de la ubicación de los dosímetros.

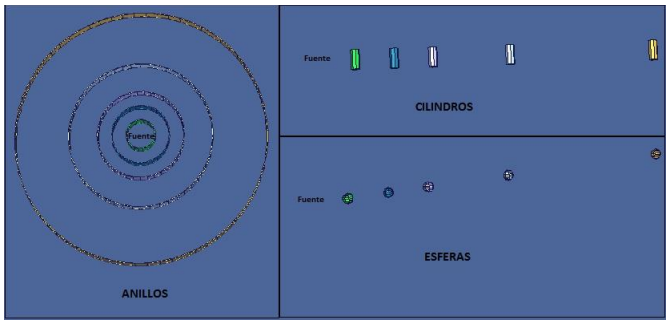


Figura 2. Esquema de ubicación de la fuente radiactiva y de los dosímetros al interior de la cámara de irradiación

2.1.3 Diseño del modelo digital en el programa MCNP de la fuente de Cobalto-60 con la cámara de irradiación vacía

En esta sección se obtuvo el primer modelo digital en el programa MCNP, el mismo que incluyó las características básicas que describen la geometría de la cámara de irradiación y la fuente de Cobalto-60. Este modelo fue nombrado como "M_0".

Para definir los datos de entradao "input" del programa MCNP, para elmodelo "M_0" fue necesario conocer las geometrías, las dimensiones y las composiciones químicas que forman la cámara de irradiación y de la fuente de Cobalto-60, como se expone en laFig. 3.

Para calcular la dosis absorbida se utilizó un cuantificador de datos o "tally", *F6*, el mismo que permitió determinar la energía que se deposita en un área determinada, denominada celda.

Para definir la fuente de Cobalto-60 se utilizó el código SDEF que permite simular una fuente fija y como partículas se utilizaron fotones.

Como resultado de la simulación, el programa MCNP calculó el flujo de partículas para una fuente que sufre una desintegración por segundo y emite un fotón gamma, la tasa de dosis se calcula con la expresión(2).

$$\frac{dD}{dt}\left[\frac{Gy}{s}\right] = \sum_i H(E) \qquad (2)$$

Donde, i representa a todas las posibles fuentes que emiten fotones y que aportan para el contaje de energía total en una celda.

El valor real de desintegraciones por segundo que sufre la fuente de Cobalto-60 esta dado por la actividad *A*, cuyo valor se tomó en el momento en que se realizó la dosimetría, este valor se calculó a partir de la actividad inicial de la fuente, A_o, y el tiempo, t, transcurrido desde t_0, como se presenta en la expresión (3) [8].

$$A[Bq] = A_0 \times e^{\frac{-ln(2)\times t}{t_{1/2}}} \qquad (3)$$

Donde, $t_{1/2}$es el periodo de vida media del radioisótopo que para el Cobalto-60 es igual a 5,27 años [7].

Además, por cada decaimiento del Cobalto-60 se emiten 2 fotones gamma, por lo tanto, la tasa de dosis se calculó a partir de expresión (4).

$$\frac{dD}{dt}\left[\frac{Gy}{s}\right] = \frac{fotones\ gamma}{decaimiento\ Co-60}\left[\frac{Patícula}{Bq}\right] \times A[Bq] \times \sum_i H(E)\left[\frac{\frac{Gy}{s}}{Partícula}\right] \qquad (4)$$

Los datos de energía por unidad de masa obtenidos en la simulación del modelo M_0, fueron transformados en tasa de dosis.

Para ello se utilizaron los valores de actividad, fotones gamma por decaimiento del Cobalto-60, edad de la fuente y tiempo de vida media del Cobalto-60, como se evidencia en laTabla 1.

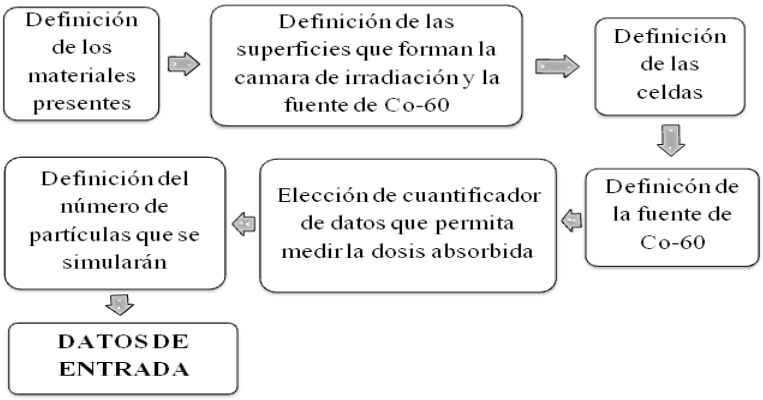


Figura 3. Secuencia de procedimientos para definir los datos de entrada

Tabla 1. Variables utilizadas para el cálculo de tasa de dosis

Fecha dosimetría:	**28/11/2011**	**Unidades**			**Unidades**
Actividad inicial de la fuente(01/12/1990)	40700	Ci	**Edad de la fuente:**	7667	días
	1,506E+15	Bq	**Vida media:**	1924	días
# gamma/ decaimiento	2	gamma/(Bq/s)			

2.1.4 Validación del modelo digital

A partir del modelo digital M_0, se efectuaron los cambios necesarios y se colocaron las características específicas de la cámara de irradiación y de la fuente de Cobalto-60, de manera que el modelo obtenido se aproximó a la realidad.

Se generaron diferentes modelos, cada uno con características más cercanas a las reales.Alcomparar los resultados de la simulacióncon los datos experimentales generadosanteriormente, el error no superó el 15%.

Una vez obtenido el modelo digital final, se realizó una comprobación del mismo, para ello se fijaron alturas y distancias con respecto a la fuente, no consideradas en la obtención del modelo digital y, se obtuvieron nuevos datos experimentales.

Con este procedimiento se comprobó si el modelo digital describe el comportamiento de la fuente de Cobalto-60 dentro de la cámara de irradiación.

2.2 Desarrollo del modelo digital para el cálculo del flujo neutrónico en un cuarto (1/4) del núcleo de un reactor nuclear de agua presurizada

2.2.1 Modelo digital de una varilla combustible para la determinación del espaciamiento óptimo

En este modelo digital, una varilla combustible se considera a una sola pastilla de dióxido de uranio enriquecido, encajada en el interior de una varilla de zircaloy-2 y rodeada por agua ligera, a pesar de que en la realidad son varias pastillas combustibles.

Para simular el sistema descrito se utilizó el programa MCNP, en el cual fue necesario crear un archivo de entrada o input que describió los detalles de la varilla combustible, tales como: materiales, dimensiones y superficies empleadas para integrar la geometría, celdas y la fuente. En este modelo digital, a diferencia del anterior las partículas subatómicas de estudio fueron los neutrones.

La determinación del espaciamiento óptimo entre varillas combustibles es un caso de criticidad porque se evaluó el factor de multiplicación.

En los problemas que involucran el análisis de criticidad, MCNP indica que el tipo de fuente es KCODE, esta tarjeta trabaja conjuntamente con la tarjeta KSRC, en donde se asignan las ubicaciones de los puntos iniciales que contienen material fisionable.

Adicionalmente, se crearon cuatro superficies de separación variable que representaron el espaciamiento entre las varillas combustibles y se marcaron como superficies reflejadas, las cuales son regiones del sistema que retienen los neutrones que tienden a escapar. La distancia comprendida entre las varillas combustibles se conoce como ‘pitch’, para determinar el espaciamiento óptimo se ponderó el factor de multiplicación k_∞, en función de diferentes valores de pitch.

2.2.2 Modelo digital del núcleo de un reactor de agua presurizada

El modelo digital correspondió al núcleo de un reactor nuclear de agua presurizada (PWR), que es un reactor que produce energía térmica a partir de la fisión del uranio-235.

El núcleo de un reactor está formado por elementos combustibles que son arreglos cuadrangulares de 17 × 17

varillas combustibles y barras de control que están inundados en agua ligera [10].

En MCNP, fue necesario crear el núcleo total del reactor PWR a pesar de que el cálculo del flujo neutrónico sólo se hizo para un cuarto (1/4) del mismo.

En los datos de entrada se detallaron: los materiales, tales como, el dióxido de uranio con tres enriquecimientos diferentes, el zircaloy-2, el carburo de boro para las barras combustibles y el agua ligera que actuó como refrigerante y moderador; las superficies con sus dimensionesy las celdas se definieron con ayuda de las tarjetas LAT, FILL y U,las cuales fueron herramientas para estructurar la geometría del núcleo.

Nuevamente, para definir a la fuente se utilizaron las tarjetas KCODE y KSRC.

El modelo digital hasta aquí descrito se designó como MD_0, el cual se consideró como el modelo inicial o base para el afinamiento.

2.2.3 Afinamiento del modelo digital del núcleo de un reactor de agua presurizada

El afinamiento se realizó con base en la criticidad del sistema simulado. Se estableció como objetivo obtener un valor de k_{eff}de aproximadamente 1,00 para considerarlo como un reactor crítico.

En el MD_1, que fue el segundo modelo realizado, se analizaron dos distribuciones adicionales a la utilizada en MD_0, como se muestra en laFig. 4, en donde los elementos combustibles en la periferia tienen mayor enriquecimiento que los de la zona central.

En el MD_2, que fue el tercer modelo desarrollado para especificar las fracciones en peso de los materiales combustiblescon diferente enriquecimiento,se utilizaron lasque correspondieron a la composición isotrópica de combustibles gastados [4], en la cual se detallan concentraciones en peso para diferentes valores de enriquecimiento desde 2,05 a 5,35 %. Se trató con diversas combinaciones de composiciones en grupos de tres, ya que el núcleo estuvo formado por uranio con tres tipos de enriquecimiento, hasta encontrar la que genere un valor de k aproximadamente a 1,00. Simultáneamente para cada combinación se analizó la criticidad del núcleo con presencia o ausencia de las barras de control.

En MD_3, que fue el último modelo desarrollado, se modificaron los ciclos inactivos, los cuales corresponden al número de ciclos necesarios que se despreciaron antes de realizar la lectura de los talliesy el promedio del factor de multiplicación.A la vez se alteraron los ciclos finales de la tarjeta KCODE con el fin de que la cuantificación de los datos pase las pruebas estadísticas que realiza MCNP, para asegurar que los resultados sean confiables.

2.2.4 Cálculo del flujo neutrónico en un cuarto del núcleo de un reactor de agua presurizada

A diferencia del código digital de la varilla combustible, en este se debió incluir el tally en el archivo de entrada. El tally adecuado para el cálculo del flujo neutrónico es el F4, el cual representa el flujo medio de partículas en una celda y sus unidades son #partículas/cm^2.

Se utilizaron las instrucciones FMESH y el tally F4 combinadas, es decir, FMESH4:n, para calcular la distribución del flujo neutrónico en la sección escogida para el análisis. La tarjeta FMESH, creó una malla 3D superpuesta solamente para un cuarto (1/4) del núcleo.

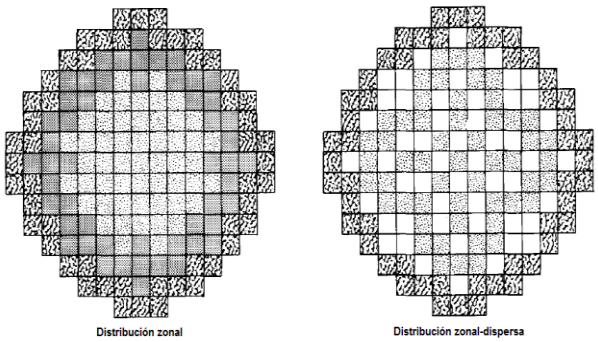


Figura 4.Esquemas alternativos de distribución de elementos combustibles en el núcleo [2]

Las unidades de los resultados que arroja el tally F4 son neutrones/cm^2, los mismos que debieron ser adaptados para obtener el flujo de neutrones en unidades de neutrones/cm^{2}s, como se muestra en la expresión (5), que indica que el flujo de neutrones ϕ_{th} puede ser calculado en función del número medio de neutrones producidos por fisión$\bar{\nu}$, la potencia térmica en estado estacionario de un sistema crítico *P*, la energía efectiva liberada por fisión w_f, el factor de multiplicación efectivak_{eff} y el flujo calculado con MCNP [5];[6].

$$\Phi = \frac{P\bar{\nu}}{\left(1{,}6022\times10^{-13}\frac{J}{MeV}\right)w_f}\frac{1}{k_{eff}}\Phi_{F4} \qquad (5)$$

El valor de $\bar{\nu}$ se encuentra enlistado en el archivo de salida de MCNP (output file) en el cuadro que contiene el resultado final de k_{eff}. El valor de w_f generalmente es 200 MeV/fisión para condiciones de estado estacionario.

2.2.5 Cálculo de la densidad de potencia

El flujo neutrónico se transformó en generación de calor o densidad de potencia térmica g, a través de la expresión (6), la mismo que está en función del flujo de neutrones térmicos ϕ_{th} y sección eficaz macroscópica de fisión Σ_f[10].

$$q''' = \frac{\Phi_{th}\Sigma_f}{3{,}1\times10^{10}\,\frac{fisiones}{Ws}} \qquad (6)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Modelo digital MCNP para simular la dosimetría de la fuente de Cobalto-60 de la EPN y validación del modelo mediante dosimetría Fricke

3.1.1 Resultado de la obtención del mapa de dosis de la cámara de irradiación vacía mediante el método de dosimetría Fricke

Se obtuvieron tres mapas de tasa de dosis absorbidas, uno por cada repetición, los mismos que fueron logrados mediante el método de dosimetría Fricke. Además, se calculó una media entre las repeticiones, que permitió tener un valor de tasa de dosis para cada distancia y cada punto cardinal, como se muestra en la Tabla 2. Estos valores de tasa de dosis absorbida fueron utilizados para comparar con los datos generados por el modelo digital.

3.1.2 Resultado del modelo digital inicialM_0

En esta sección se muestran las características del modelo digital M_0 de la cámara de irradiación vacía, como se detalla en la Tabla 3, el cual sirvió como base para realizar los cambios necesarios con el fin de obtener un modelo que se aproxime a la realidad.

Tabla 2. Mapa de tasa dosis absorbida utilizado para la comparación con el modelo digital

Distancia (cm)	**Tasa de dosis (Gy/h)**								
	Norte	**Sur**	**Este**	**Oeste**	**Noreste**	**Noroeste**	**Sureste**	**Suroeste**	**Promedio**
20	520,162	539,320	456,394	610,582					531,615
40	163,047	170,566	157,872	191,269	158,832	188,073	164,612	174,599	171,109
60	78,941	81,526	76,953	86,820	80,925	88,565	78,941	85,257	82,241
100	30,147	31,531	29,425	33,215	31,471	31,892	31,110	33,636	31,553
175	11,016	13,062	11,076	12,640					11,948

Tabla 3. Características del modelo digital M_0

Componentes		**Detalles**
Fuente	**Material**	Cobalto metálico
	Geometría	2 cilindros concéntricos
	Características	Isotrópico
Dosímetros	**Material**	Aire
	Geometría	Anillos (10 x 10 cm)
	Características	1 anillo por radio
Cámara de irradiación	**Material**	Hormigón
	Geometría	Paralelepípedos
	Características	Ninguna
NPS		1 000 000
Número de simulaciones por modelo		1

3.1.3 Validación del modelo digital

En esta sección se realizó la comparación de los datos obtenidos en el programa MCNP con los resultados experimentales conseguidos mediante dosimetría Fricke. Se modificaron los datos de entrada y se colocaron las características específicas de la cámara de irradiación y de la fuente de Cobalto-60.

Se obtuvieron diferentes modelos digitales, los cuales presentaron variaciones de las superficies, materiales y disposición de la cámara de irradiación y de la fuente de Cobalto-60. Estos cambios se realizaron en secuencia y se comenzó con el modelo digital M_0. En la Tabla 4 se indican los diferentes modelos digitales realizados, los detalles que fueron cambiados y el porcentaje de error medio obtenido en cada uno.

Tabla 4. Características de los detalles variados en cada modelo digital

Modelo Digital	**Variación de detalles**	**Error promedio (%)**
M_0	-	21,33
M_1	Aire como material de la región activa de la fuente de Co-60	6,69
M_2	Solución Fricke y cilindros de r=0,75 cm como material y geometría de los dosímetros	14,40
M_3	12 cilindros colocados de manera equidistantes e isotrópicos como la disposición de la fuente de Co-60	16,63
M_4	Cilindros de r=2,25 y distribución de los dosímetros en cada radio	9,43
M_5	Distribución real de la ubicación y actividad de los 12 cilindros que forman la fuente de Co-60	9,48
M_6	Bloques de plomo, placa de acero inoxidable, agua de la piscina, vidrio de los dosímetros y capa de pasivación de los lápices de la fuente de Co-60, como detalles que complementarios.	8,86
M_7	5 000 000 de partículas utilizadas para obtener resultados estadísticamente confiables	8,51

En la Tabla 4 a partir del modelo M_0 se hicieron las variaciones que se indican en la misma tabla y se mantuvieron inalteradas aquellas caracterísitcas que no están mencionadas. El modelo generado con mayor nivel de

cercania a la realidad, en cuanto a la configuración física, fue el modelo M_6. Sin embargo, como ya se discutió en la introducción de este trabajo, para que los resultados simulados sean cercanos a los reales, se debe estudiar el transporte de la mayor cantidad posible de partículas. Por esta razón el modelo M_7 presenta las mismas características físicas que el modelo M_6 pero mayor número de partículas estudiadas.

El modelo final validado obtenido en este proyecto fue el modelo M_7, las características de este modelo se detallan en la Tabla 5.

Tabla 5. Características del modelo digital M_7

Componentes		Detalles
Fuente	**Material**	Aire
	Geometría	12 cilindros
	Características	Distribución real de la ubicación y actividad
Dosímetros	**Material**	Solución Fricke
	Geometría	Cilindros (r = 2,25 cm)
	Características	Distribución de los dosímetros en cada radio
Cámara de irradiación	**Material**	Hormigón
	Geometría	Paralelepípedos
	Características	Bloques de plomo Placa de acero inoxidable Agua de piscina debajo del piso Vidrio en los dosímetros Capa de pasivación en el recubrimiento de los lápices
NPS		5 000 000
Número de simulaciones por modelo		5

A la vez, se realizó el gráfico de correlación de los datos simulados y experimentales, como se observaFig. 5, donde se puede notar que el comportamiento del modelo digital M_7 es similar al real, ya que la mayoría de los puntos de la recta se encuentran dentro de la región de confianza igual al 85%, dicha región se está limitada por las líneas de color naranja.

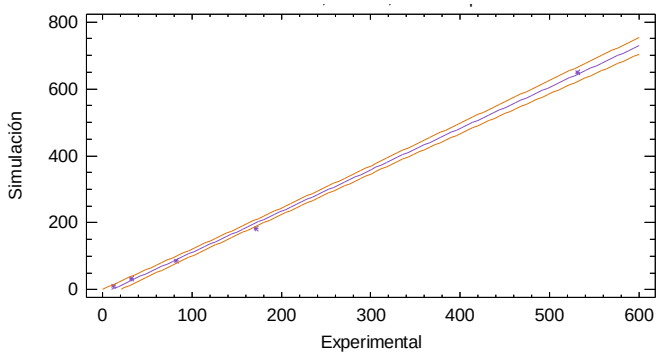


Figura 5. Correlación entre datos de dosis absorbida simulados obtenidos en el modelo digital M_7 y valores experimentales

Por lo tanto, el modelo digital M_7 es el que mejor representa el comportamiento de la fuente de Cobalto-60, puesto que se ha incluido todas las características posibles dentro del mismo. En la Tabla 6 se muestra una comparación entre los resultados experimantales y los datos obtenidos con la simulación del modelo M_7. Como se puede apreciar, únicamente los datos que están muy cercanos a la fuente presentan un error superior al 15%, sin embargo el 93,75% de los datos obtenidos presentan un error menor al 15%.

Tabla 6. Comparación de resultados experimentales con datos simulados con el modelo M7

Distancia (cm)	Simulación (Gy/h)	Experimental (Gy/h)	Error porcentual
20	649,738	532,615	22,22
40	183,252	171,109	7,10
60	84,99	82,241	3,35
100	32,3256	31,553	2,54
175	11,072	11,948	7,33

Para realizar la comprobación del modelo digital M_7 se obtuvieron nuevos datos experimentales mediante dosimetría Fricke, esta vez se realizó el procedimiento de rutina para medir la dosis absorbida, es decir, se colocó 6 dosímetros en cada soporte, desde 0 a 100 cm de altura, con una separación de 20 cm cada uno, este proceso se realizó para las distancias de 30 y 50 cm con respecto a la fuente de Cobalto-60.

De la misma manera, se realizó un modelo digital para cada distancia, donde se incluyó el número de dosímetros en cada soporte.

A 30 cm de distancia de obtuvo un 10,42% de valores que exceden el 15% de error entre valores experimentales y simulados, mientras que, a 50 cm de distancia los puntos se encontraron por debajo del valor establecido de error.

La comparación de resultados experimentales y simulados realizados en esta sección permitió validar el modelo digital M_7, por lo que, se pudo concluir que el modelo digital logrado entrega datos referenciales de dosis absorbida para cualquier altura y distancia con respecto a la fuente de Cobalto-60 del irradiador de la EPN, los mismos que son cercanos a los valores reales, ya que fueron comparados con datos experimentales obtenidos por dosimetría Fricke.

3.2 Modelo digital para el cálculo del flujo neutrónico en un cuarto (1/4) del núcleo de un reactor nuclear de agua presurizada

3.2.1 Modelo digital de una varilla combustible y espaciamiento óptimo

La definición del espaciamiento óptimo entre varillas combustibles fue importante para encontrar la relación necesaria entre los átomos de combustible y los átomos de hidrógeno, que sirvió para establecer la criticidad del núcleo.

Para definir los parámetros de la tarjeta KCODE, se tomaron como base los valores recomendados por MCNP, es

decir,5000 neutrones por ciclo, el valor inicial de k_∞ de 150 ciclos inactivos de un total de 250 ciclos [3].

Con la tarjeta KSCR se estableció el origen (0, 0, 0), como el punto inicial que contiene el material fisionable para el primer ciclo. En MCNP, un ciclo corresponde a una generación de neutrones.

Para la determinación del espaciamiento óptimo entre las varillas combustibles se analizó la fórmula de los cuatro factores: el factor de fisión rápida ε, el factor de reproducción η, la probabilidad de escape a las resonancias *p* y el factor de utilización térmica *f*. En esta parte se creó un archivo de entrada para cada espaciamiento y MCNP creó su respectivo archivo se salida u output, en donde se enlistó el resultado del factor de multiplicación infinita.

Se construyó el gráfico de la Fig. 6 que indica la variación del producto de *p* y *f*en función del cociente entre los átomos de uranio y átomos de hidrógeno, en donde se indicó que el producto de estos dos factores tiene un máximo que es la cantidad óptima de hidrógeno que necesitó el modelo simulado.

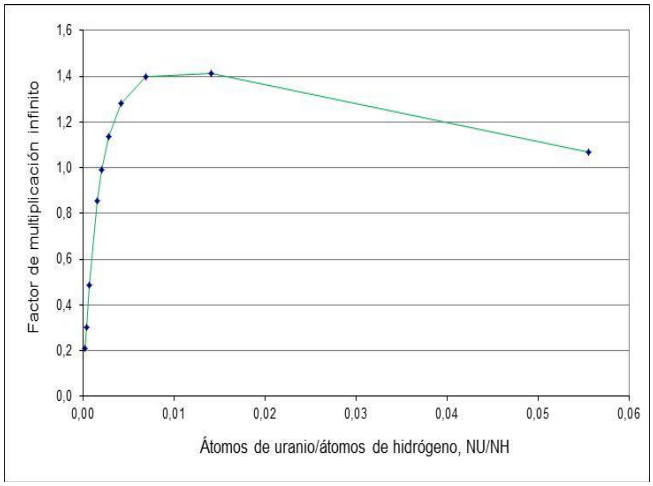


Figura 6. Gráfico del factor de multiplicación infinito versus la relación átomos de uranio y átomos de hidrógeno

Para relacionar directamente k_∞ con el espaciamiento óptimo entre varillas combustibles se elaboró el gráfico de la Fig. 7, en donde se indica cómo cambia el k_∞para cada valor de espaciamiento entre varillas de 10 a 1 cm. Por obvias razones el valor del espaciamiento no pudo ser menor a 1 cm porque el diámetro de la varilla combustible fue 0,95 cm.

Como se puede ver en la Fig. 7 el espaciamiento óptimo entre varillas combustibles corresponde al máximo valor dek_∞, que se encuentra entre 1,5 y 2 cm y que además se relaciona con el valor máximo de la Fig. 6 antes mencionada.

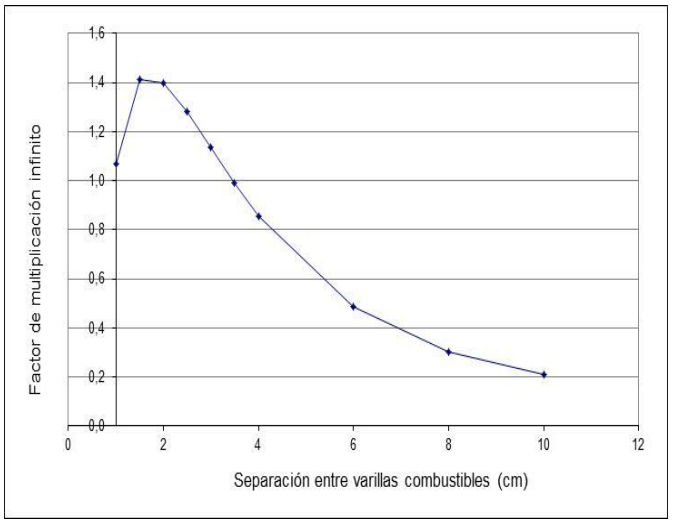


Figura 7. Gráfico factor de multiplicación infinito en función de la separación entre varillas combustibles

3.2.2 Modelo digital del núcleo de un reactor de agua presurizada

El MD_0 se muestra en la Fig.8, la vista corresponde al plano XY en el visualizador de MCNP, VISED. En este gráfico la sección en amarillo son los elementos combustibles con 2,10 % de U-235, la región azul son los elementos combustibles con 2,60 % de U-235 y la región roja son los elementos combustibles 3,10 %.

Para definir los parámetros de la tarjeta KCODE, se tomaron como base los valores recomendados. Con la tarjeta KSCR se establecieronlos puntos iniciales que contienen material fisionable para el primer ciclo, que consistieron en los centros de las varillas combustibles más próximas al origen como se exponen en la Fig. 9. No se designó al origen (0,0,0) como punto inicial de la fuente porque en el centro de los elementos combustibles no hay una varilla combustible sino un tubo de instrumentación que no contiene material combustible.

El valor de k_{eff} para el modelo digital que se registró en el archivo de salida posterior a la ejecución del programa fue de 1,29135, que indicó que el reactor es supercrítico lo que significa que el incremento de la potencia térmica es incontrolable y muy peligroso. Por esta razón se modificaron ciertas características de este modelo con la finalidad de encontrar un modelo que fuera crítico.

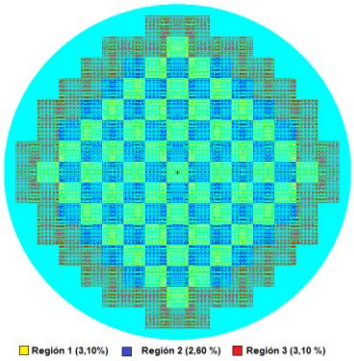


Figura 8. Modelo digital del núcleo de un reactor de agua presurizada MD0

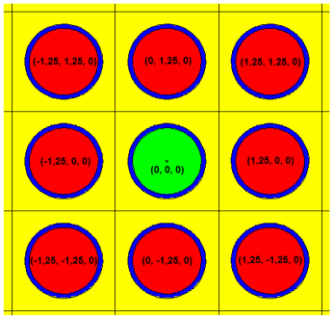


Figura 9. Ubicaciones de los puntos de la tarjeta KSRC en el núcleo del reactor PWR

3.2.3 Afinamiento del modelo digital del núcleo de un reactor de agua presurizada

Para el afinamiento, primero se experimentó con la distribución de los elementos combustibles en el núcleo.Como se mencionó, a más de la distribución de MD_0, se incluyeron las distribuciones que se presentan en la Fig. 7.

Para la distribución zonalde forma cíclica presentada en VISED que se expone en la Fig. 10, en la periferia del núcleo se ubicó el combustible de mayor contenido de uranio-235, hacia la zona interior el combustible de concentración intermedia y en la zona central el combustible de menor enriquecimiento. El valor de k_{eff}fue de 1,29118 que al igual que el anterior indica que el reactor estuvo en estado supercrítico.

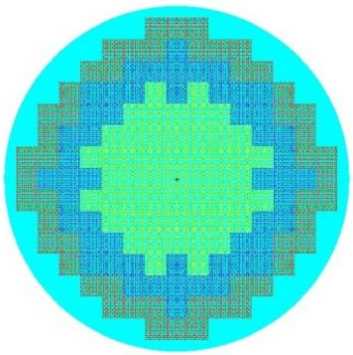


Figura 10. Distribución zonal de los elementos combustibles en el núcleo en VISED

El esquema de distribución de dispersión o aleatorio que se observa en la Fig. 11 únicamente mantiene el mismo patrón de la anterior distribución en los elementos de la periferia, es decir que los elementos combustibles exteriores fueron los de mayor concentración de uranio-235 y en el interior se ubicaron los de enriquecimiento medio y bajo según se muestra en la gráfica. El valor de k_{eff} fue de 1,29192.

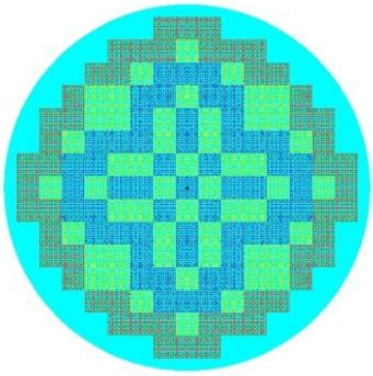


Figura 11. Distribución de dispersión de los elementos combustibles en el núcleo en VISED

Todos estos resultados forman parte de MD_1, en donde a pesar de tratar con diferentes opciones de distribución de los elementos combustibles los resultados en todos los casos indicaron que el reactor fue supercrítico.

En el modelo digital MD_2 se cambiaron las composiciones de los elementos combustibles debido a que el enriquecimiento del dióxido de uranio influye sobre el resultado de k_{eff}y al mismo tiempo se aumentó la presencia de las barras de control para mantener la población neutrónica constante y alcanzar un núcleo en estado crítico.

Se empleó la composición isotrópica de combustibles gastados porque en este modelo se consideró que el núcleo estuvo en estado estacionario lo que quiere decir que el material combustible no es fresco sino que transcurrió un cierto tiempo para que el reactor alcance dicho estado, por ende el combustible estuvo irradiado o gastado.

Mediante prueba y error se trató con diversas combinaciones en grupos de tres, para encontrar el trío que genere un valor de k_{eff} más cercano a 1,00.

Como resultado se obtuvo que la distribución de dispersión de la Fig. 11 con barras de controlregistró un valor de k_{eff} de 1,00316, con el cual se logró alcanzar la criticidad del núcleo de un reactor PWR.

No obstante, para garantizar que los resultados sean confiables en el modelo digital MD_3, se ejecutó una simulación con 150 ciclos inactivos de un total de 400 ciclosque dieron como resultado un valor del factor de multiplicación efectiva de 1,00217. De esta forma se consiguió el objetivo de que el núcleo estuviera en estado crítico.

3.2.4 Flujo neutrónico en un cuarto del núcleo de un reactor de agua presurizada

El uso combinado de FMESH con el tally F4, provocó que se dividiera a la sección analizada en 16 partes en el eje X, 16 partes en el eje Y y 40 partes en el eje Z, de tal manera que se crearon elementos diferenciales tridimensionales en forma de prismas cuadrangulares, como se observa en la Fig. 12.

MCNP ponderó el flujo neutrónico a través del tally F4, que corresponde a la resolución a la ecuación de transporte de Boltzman para neutrones mediante el Método Montecarlo.

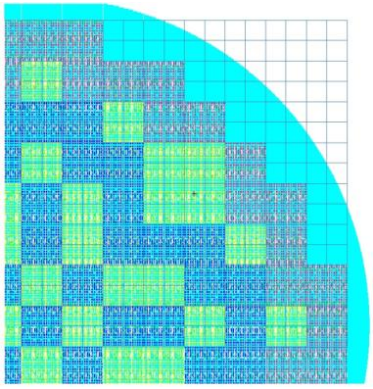


Figura 12. FMESH aplicado a un cuarto (1/4) del núcleo de un reactor PWR

Los resultados del flujo medio de neutrones por cada elemento diferencial se tabularon con la coordenada del punto medio del mismo. Con estosdatosse calculó el flujo real por medio de la ecuación (5) para el cual se trabajó con una potencia térmica de 3000 MW, con el número medio de neutrones producidos por fisión de 2,758 y 200 MeV/fisión. Así se obtuvo el flujo neutrónico en el núcleo en unidades de neutrones/cm^{2}s.

3.2.5 Densidad de potencia en un cuarto del núcleo de un reactor de agua presurizada

Durante un determinado período de tiempo,mientras el reactor se encuentra en estado estacionario, la densidad numérica de los átomos de combustible se mantiene constante, por consiguiente, la sección eficaz macroscópica también es constante, por lo tanto se puede ver en (6) que la potencia del reactor y el flujo de neutrones son directamente proporcionales.

Al transformar el flujo de neutrones en densidad de potencia, con ayuda de MATLAB, se graficó la distribución de potencia térmica en un cuarto del núcleo de un reactor nuclear PWR como se expone en la Fig. 13.

A partir de la representación gráfica de la distribución de densidad de potencia se pudo determinar la ubicación del canal caliente, el cual es una región longitudinal del núcleo de un reactor que representa a las condiciones más críticas de calor necesarias para realizar el análisis termohidráulico.

El estudio de las condiciones del canal crítico permite conocer las limitaciones del núcleo para evitar caer en la crisis de ebullición o quemado destructivo.

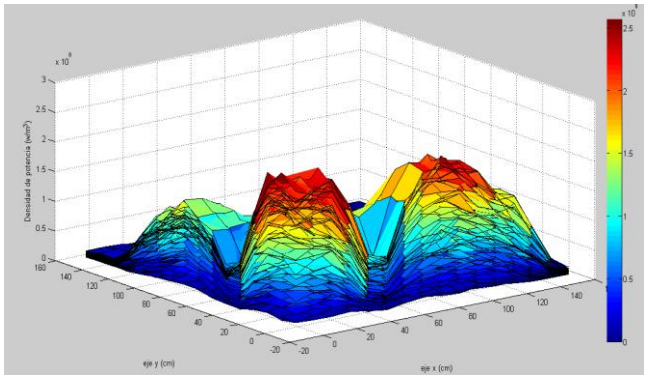


Figura13. Densidad de potencia en un cuarto (1/4) del núcleo de un reactor nuclear PWR

4. CONCLUSIONES

El modelo digital que simula la dosimetría de la fuente de Cobalto-60 incluye la mayoría de las características y detalles presentes de las geometrías y materiales que forman la fuente de Cobalto-60 y la cámara de irradiación de la Escuela Politécnica Nacional.

Los valores de error obtenidos en las comparaciones del modelo digital, que simula la dosimetría de la fuente de Cobalto-60, con los datos experimentales presentan un error menor al 15%, esto quiere decir que, el modelo digital entrega valores cercanos al comportamiento real de la fuente de Cobalto-60, por lo tanto, este ha sido validado.

El modelo digital validado, que simula la dosimetría de la fuente de Cobalto-60, entrega valores referenciales de tasa dosis absorbida en cualquier punto dentro de la cámara de irradiación, cuando está vacía. Esto permite planificar los procesos de irradiación y ofrecer un diagnóstico aproximado de la distribución de dosis.

En el modelo digital que simula el núcleo de un reactor PWR, el valor de espaciamiento óptimo entre varillas combustibles para un PWR está entre 1,5 y 2 cm, cuando el enriquecimiento de uranio en el combustible se mantiene constante.

Las variaciones del enriquecimiento del material combustible, la distribución en el núcleo de los elementos combustibles según su composición y las barras de control fueron necesarias para alcanzar el estado crítico del reactor y con este valor se calculó el flujo neutrónico.

La distribución de la densidad de potencia sirve para ubicar el canal caliente del núcleo del reactor, sobre elcual se puede realizar un posterior análisis termohidráulico, con la finalidad de evitar quemado destructivo en los elementos del reactor.

Los modelos obtenidos en este proyecto son un comienzo para desarrollar investigaciones en Ecuador en la rama nuclear, mediante simulaciones en el programa MCNP.

REFERENCIAS

[1] Attix, F. (2004). *Introduction to radiological physics and radiation dosimetry.*Weinheim, Alemania: Editorial WILEY-VCH, pp. 418- 422.

[2] Duderstadt, J. J. y Hamilton, L. J. (1976). *Nuclear reactor analysis.* New York, United Estates of America: John Wiley & Sons, Inc., p. 600.

[3] Goorley T. y X-5 Monte Carlo Team. (2004). *Criticalitycalculationwith MCNP5: A primer.*(2da Ed.). Los Álamos, Estados Unidos: Los Álamos NationalLaboratory, p. 48.

[4] IAEA. (2007). *Nuclear fuel cyclesimulationsystem (VISTA).*Recuperado de http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1535_web.pdf (Septiembre, 2012), p. 65.

[5] Luka, S. y Matjaz, R. (2006). *Calculation of power density with MCNP in TRIGA reactor.* En International Conference Nuclear Energy for New Europe 2006, Portoroz, Slovenia. Recuperado de https://rsicc.ornl.gov/notebook/mcnp5/1230-mcnp_power_density_calc_port2006.pdf (Noviembre, 2012), p. 2.

[6] Makgopa, B. (2009). *Simulation of the irradiation behavior of the PBMR fuel in the SAFARI-1 reactor*. Recuperado de http://dspace.nwu.ac.za/bitstream/handle/10394/4030/Makgopa_bm.pdf?sequence=5 (Noviembre, 2012), p. 49.

[7] Mayles, P., Nahum, A. y Rosenwald, J. C. (2007). *Handbook of Radiotherapy Physics: Theory and Practice.* Boca Ratón, Estados Unidos: Taylor & Francis Group, pp. 32, 329.

[8] Rickards, C. J. y Cameras, R. R. (1995). *III. Interacción de la radiación con la materia*. México D.F., México: Fondo de Cultura Económica. Recuperado de: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/094/htm/sec_6.htm.

[9] Rojas, C. E. L. (2010). Aplicaciones de la simulación Monte Carlo en dosimetría y problemas de física médica. México, México: Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México. Recuperado de http://www.inin.gob.mx/documentos/publicaciones/contridelinin/Cap%C3%ADtulo%206.pdf, pp. 89 – 92.

[10] U.S. Department of Energy. (1993). *Nuclear physics and reactor theory: Reactor theory module 2.*Recuperado de http://www.hss.energy.gov/nuclearsafety/techstds/docs/handbook/h1019v1.pdf (Mayo, 2012), pp. 21-22.

[11] X-5 Monte Carlo Team. (2005). *MCNP A General Monte Carlo N-ParticleTransportCode, Version 5: Vol I: Overview and Theory*. Los Álamos, EstadosUnidos: Los Álamos Laboratory, p. 1-1

Evaluación de la pirólisis térmica de aceite vegetal de desecho en un reactor batch

Mora M.*, Albuja M.*, Proaño O.*
Laboratorio de Operaciones Unitarias, Departamento de Ingeniería Química
marcelo.albuja@epn.edu.ec

Resumen.- *En el presente proyecto se evalúa la utilidad del aceite vegetal que ha sido desechado después de su uso en la preparación de alimentos, para la obtención de productos combustibles mediante el proceso térmico anaerobio denominado pirólisis. El aceite vegetal de desecho fue sometido a un proceso de filtración para eliminar las impurezas y se realizó su caracterización para determinar sus propiedades.Se estudiaron diversas variables tales como agitación, catalizador, tiempo de residencia y temperatura para obtener un alto rendimiento. Al cuantificar los productos obtenidos de la pirólisis, se establecieron las mejores condiciones de operación: 400 ºC durante 90 min obteniéndose un rendimiento del producto líquido igual al 62,63 % sin agitación ni catalizador.El producto de la pirólisis fue destilado durante 90 min hasta que alcanzó una temperatura máxima de 274 ºC para la obtención de biocombustible y se analizaron sus propiedades fisicoquímicas tales como punto de inflamación: 51,6 ºC; contenido de agua: 0,2 mL de agua por cada 50 mL de biocombustible; residuo carbón Conradson: 1,15 % en peso; cenizas: 0,0078 % en peso; temperatura de destilación del 90 %: 286,20 ºC; viscosidad cinemática a 37,8 ºC: 2,72 cSt; azufre: 0,0032 % en peso; corrosión a la lámina de cobre: 1a; índice de cetano calculado: 31,56; densidad a 15 ºC: 0,8665 g por cm^3; punto de nube: -4 ºC; número de acidez: 257,66 mg de KOH por g de biocombustible; contenido de fósforo: 119,04 mg de fósforo por kg de biocombustible; contenido de calcio, magnesio, sodio y potasio: 1,62, 0,47, 0,75, 0,19 mg por L de biocombustible respectivamente; poder calórico: 37 210,46 J por g de biocombustible; índice de yodo: 48,97 cg de yodo por g de biocombustible; número de cetano: 28,14.Los valores obtenidos de las propiedades indicadas sugirieron que se obtuvo un combustible con características similares al diesel No.2 en concordancia con la norma nacional respectiva.*

Palabras claves*: Pirólisis, aceite vegetal de desecho, reactor batch, biocombustible, diesel No.2*.

Abstract.-*The utility of waste vegetable oil, which has been discarded after use in food preparation, to obtain combustion products through anaerobic thermal process called pyrolysis, has been done.Waste vegetable oil was subjected to a filtration process to remove impurities and characterization was performed to determine their properties.After preliminary tests in which several variables were studied such as agitation, catalyst, residence time and temperature in order to achieve high performance in the pyrolysis of waste vegetable oil and to quantify the products obtained.Best operating conditions of the pyrolysis process were: 400 ºC for 90 min with a yield of 62,63 % liquid product without agitation or catalyst.The product obtained from the pyrolysis was distilled for 90 min until it reached a maximum temperature of 274 ºC for obtaining biofuels and analyzed their physicochemical properties such as flash point: 51,6 ºC; water content: 0,2 mL of water for every 50 mL of biofuel;Conradson carbon residue: 1,15 % by weight, ash: 0,0078 % by weight; distillation temperature of 90 %: 286,20 ºC; kinematic viscosity at 37,8 ºC: 2,72 cSt; sulfur: 0,0032 % by weight; corrosion to the copper foil: 1a; calculated cetane index: 31,56; density at 15 ºC: 0,8665 g per cm^3; cloud point: -4 ºC; acid number: 257,66 mg KOH per g of biofuel; phosphorus content: 119,04 mg of phosphorus per kg of biofuel; calcium, magnesium, sodium and potassium: 1,62, 0,47, 075, 0,19 mg per L of biofuel respectively; calorific value: 37 210,46 J per g of biofuel, iodine: 48,97 iodine cg per g of biofuel;cetane number: 28,14.From the properties results a fuel with similar characteristics to diesel No.2 in accordance with the national standard for No.2 diesel was obtained.*

Key words*: Pyrolysis, waste vegetable oil, batch reactor, biofuel, diesel No.2.*

1. INTRODUCCIÓN

El aceite vegetal de desecho (AVD), es un tipo de biomasa líquida que proviene de las frituras de alimentos.

Los aceites vegetales de desecho constituyen un problema medioambiental y de salud pública puesto que contribuyen a la reproducción de potenciales bacterias nocivas en las cañerías, obstrucción de las mismas al solidificarse y generación de malos olores. Un litro de aceite doméstico puede contaminar mil litros de agua y provocar importantes alteraciones en los ecosistemas naturales (Intelifuel, 2012, p. 1).

El AVD es una de las alternativas para la producción de biocombustibles. Entre las ventajas del uso de estos desechos se considera la producción de combustibles de

una fuente diferente al de origen fósil y una mejor disposición final al eliminar un residuo contaminante que afecta al suelo y agua (Tirado, 2010, p. 10).

Los aceites vegetales de desecho contienen ácidos grasos, fosfolípidos, sales e impurezas, lo que dificulta su utilización directamente como combustibles, principalmente debido a la elevada viscosidad que poseen, por lo que necesitan modificarse químicamente; para esto existen diferentes procesos como la transesterificación, la pirólisis, la microemulsificación, etc. (Dupont,Suarez,Meneghetti y Meneghetti, 2009, p. 3).

El enfoque de este estudio es el proceso de pirólisis con el que se logrará que largas cadenas ramificadas iniciales de triglicéridos, de elevada viscosidad y alta proporción de carbono, se transformen en cadenas lineales, de menor viscosidad y porcentaje de carbono, cuyas características fisicoquímicas y energéticas sean similares a las del diesel. El biocombustible obtenido se puede utilizar puro o mezclado en distintas proporciones junto con el diesel (Miliarium, 2011, p.1).

Se ha reportado que la pirólisis de biomasa de desechos industriales y domésticos es un proceso atractivo para solucionar el incremento de la demanda de combustibles y por razones ecológicas, sociales y económicas es una alternativa para obtener combustibles (Lima, Soares, Ribeiro, Carvalho, Cardoso, Rassi, Mundim, Rubim y Suarez, 2004, p. 987).

SegúnDemirbas (2006), la reacción de pirólisis para el AVDse presenta en la Ecuación 1(p. 14).

$$\text{AVD} \xrightarrow[\triangle]{\text{Pirólisis}} \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{Hidrocarburos Líquidos y Gaseosos} \quad [1]$$

El Ministerio de Electricidad y Energía Renovable, MEER, a través de la Dirección Nacional de Biocombustibles con el apoyo de la Agencia de Cooperación Alemana GIZ, está desarrollando el Proyecto Piñón para Galápagos, dentro de la iniciativa "Cero combustibles fósiles en las Islas Galápagos", que busca eliminar el uso de combustibles fósiles en el Archipiélago al reemplazarlos usando aceites vegetales provenientes de cultivos no aptos para el consumo y que han sido sometidos a procesos previos hasta obtener combustibles para reducir la contaminación ambiental causada por derrames de los mismos (Ministerio de Electricidad y Energía Renovable, 2011).

En el Ecuador la nueva constitución que rige desde el 2008 establece que el gobierno está obligado a dar prioridad e impulsar la utilización y generación de la energía renovable en el sector público y privado por lo que el MEER creó el Plan del Buen Vivir y mediante el cual la producción y distribución del consumo de energía deben basarse en fuentes de energía renovable y eficiente. Además, se ha considerado que el Ecuador cuente desde el primero de enero del 2013 con una nueva ley de Regulación sobre precios referenciales para la energía producida con Recursos Energéticos Renovables no Convencionales bajo el ejemplo de la ley alemana (Cámara de Industrias y Comercio Ecuatoriano - Alemana, 2011, p. 23).

El presente estudio otorga una respuesta a la creciente necesidad de buscar alternativas para el aprovechamiento de estos desechos que contaminan el ambiente.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Materiales y Equipos

Para el desarrollo de la presente investigación se utilizaron reactivos y equipos de los Laboratorios de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional para la realización de los ensayos preliminares de pirólisis, la caracterización del AVD y los análisis fisicoquímicos de los productos obtenidos.

Los reactivos utilizados fueron: etanol, éter etílico, hidróxido de potasio, ácido sulfúrico, éter de petróleo, yoduro de potasio, tiosulfato de sodio, cloroformo, tetracloruro de carbono, ácido acético glacial, ácido periódico, óxido de zinc, ácido clorhídrico, sulfato de hidracina, molibdato de sodio, xileno, dicromato de potasio, entre otros.

Los equipos utilizados fueron: reactor batch BAUJAHR, balanza analítica ADAM, mufla LINDBERG, estufa HERAEUS, espectrofotómetro de fluoresencia OXFORD, refractómetro ATAGO, cromatógrafo de gases PERKIN ELMER (muestra gaseosa), cromatógrafo de gases VARIAN MODEL (muestra líquida), espectrofotómetro de absorción atómica AA ANALYST, entre otros.

2.1.1. *Materia prima*

El aceite vegetal de desecho fue la materia prima utilizada para obtener biocombustible y fue proporcionado por restaurantesen la ciudad de Quito.
Previo a todo ensayo el AVD fue filtrado con un tamiz para la eliminación de impurezas sólidas, y fue caracterizado mediante varios análisis con base en las normas INEN, ASTM, EN (Normas europeas del Comité Europeo de Normalización) y A.O.C.S (Norma de la Sociedad Química Americana de aceites) con ciertas modificaciones y se indican en la Tabla 1. Posteriormente el AVD fue sometido a un proceso de pirólisisdel que se obtuvo el bio-aceite (producto pirolítico) que fue destilado para la obtención de biocombustible.

Tabla 1. Normas utilizadas en la caracterización del aceite vegetal de desecho

ENSAYO	NORMA
Índice de refracción	INEN 42
Índice de acidez	INEN 38
Índice de saponificación	INEN 40
Materia insaponificable	INEN 41
Índice de rancidez	Cox y Pearson, 1962, pp. 421 – 422
Índice de yodo	INEN 37
Poder calórico	ASTM D-3180
Punto de nube, de escurrimiento y de solidificación	Holguín, 1981, pp. 46 – 47
Estabilidad a la oxidación	EN 14112
Glicerina total	A.O.C.S 124 – 56
Glicerina libre	A.O.C.S 124 – 56
Glicerina combinada	A.O.C.S 124 – 56
Contenido de fósforo	A.O.C.S 12 – 55

2.2. Ensayos preliminares para la determinación de las variables y rendimiento del proceso de pirólisis del aceite vegetal de desecho

Los ensayos preliminares realizados sirvieron para determinar la influencia de distintas variables como temperatura, tiempo de residencia, agitación y catalizador para establecer las condiciones óptimas del proceso de pirólisis con las que se obtendría mayor cantidad de producto líquido (bio-aceite).

Se realizaron ensayos por duplicado con temperaturas set de 350, 400 y 420 ºC, dichas temperaturas fueron distintas a las temperaturas de operación alcanzadas durante el proceso, el tiempo de residencia de 75, 80, 90 y 140 min, el uso decarbonato de sodio como catalizador (1 % del total de la muestra) y la agitación. Se varió la cantidad de muestra de 300, 350 y 400 mL.

El procedimiento de los ensayos preliminares de pirólisis de AVD fue:

- Previo a todo el proceso se pesaron todos los materiales de laboratorio y las muestras de AVD: 300, 350 y 400 mL, necesarios en cada ensayo para realizar el balance de masa de los productos obtenidos.
- En los ensayos que se utilizó catalizador, se pesó el 1% del catalizador, respecto del peso total de la muestra de aceite, se mezcló con el AVD y se colocó en el reactor.
- Se armó el equipo para pirólisis con agitación y sin agitación para determinar su influencia en el proceso, como se indica en la Fig. 1.

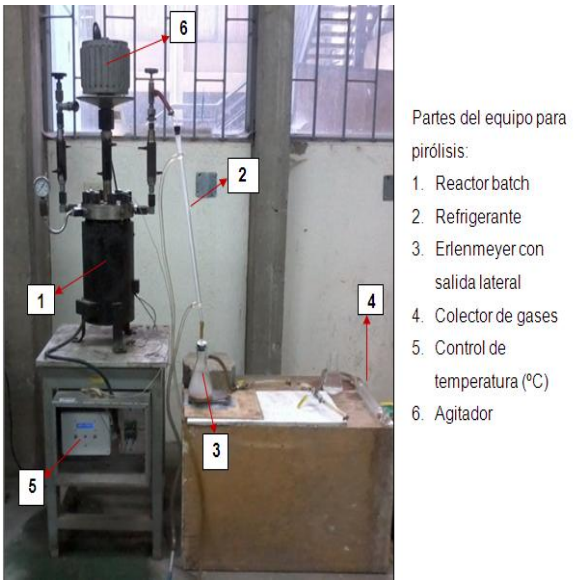


Figura 1. Equipo para pirólisis de aceite vegetal de desecho

- Se realizaron ensayos de pirólisis con temperaturas alcanzadas en el reactor de 350 y 400ºC, y con tiempos de 75, 80, 90 y 140 minpara evitar la carbonizacióndel aceite y así determinar la temperatura y el tiempo de operación que favorecían el rendimiento del proceso, así como la influencia del uso o no de agitación y catalizador.
- Durante la pirólisis se midió la temperatura de salida y se comprobó la presencia de hidrocarburos gaseosos en el producto a la salida del colector de gases.
- Se recolectó el residuo del aceite que quedó en el interior del reactor.Los productos y el residuo se pesaron al terminar cada ensayo y se efectuó el balance de masa.
- Se determinó el rendimiento del proceso de pirólisis con respecto al producto líquido (bio-aceite) y se establecieron las mejores condiciones de operación en las que se obtiene el producto deseado.

2.3. Ensayos de pirólisis de aceite vegetal de desecho

Una vez establecidas las mejores condiciones de operación para obtener la mayor cantidad de producto líquido del proceso de pirólisis del AVD mediante los ensayos preliminares, se ejecutaron los ensayos de destilación del producto pirolítico (bio-aceite) para la producción de biocombustible.

2.3.1. *Descripción de los ensayos de pirólisis de aceite vegetal de desecho*

Se usó el mismo procedimiento descrito en los ensayos preliminares de pirólisis de AVD pero con las condiciones de operación establecidas para la obtención del bio-aceite.Los productos y el residuo obtenidos se pesaron al terminar cada ensayo y se efectuó el balance de masa correspondiente.

El peso de los productos gaseosos se obtuvo por diferencia mediante la Ecuación 2.

$$Entrada - Salida + Generación\ - Consumo = 0$$

Se tiene:

$$Entrada = Salida \qquad [2]$$

Donde:

Entrada: Peso del aceite que ingresa al proceso, en g.
Salida:Peso del producto líquido del proceso, en g.
Salida: Peso del residuo que sale del proceso, en g.
Salida: Peso del gas que sale del proceso, en g.

Se calculó el rendimiento del proceso de pirólisis de AVD con respecto al producto líquido mediante la Ecuación 3.

$$\%\ Rendimiento = \frac{Salida\ (g)}{Entrada(g)} \times 100 \qquad [3]$$

Luego del proceso de pirólisis, se destiló el producto líquido que se obtuvo en cada ensayo para la elaboración del biocombustible.

2.4. Descripción de los ensayos preliminares de la destilación del producto de pirólisis

Se realizaron varias destilaciones con todo el producto líquido proveniente de cada ensayo depirólisis de AVD.

- Se pesaron los materiales de laboratorio y las muestras de bio-aceite antes de realizar cada ensayo de destilación.
- Se armó el equipo para destilar como se indica en la Fig. 2, y durante el procesocada 5 min se midieron las temperaturas.
- Se obtuvo como destilado un producto líquido (biocombustible) y un residuo.

Partes del equipo de destilación para obtención de biocombustible:

1. Balón de destilación
2. Refrigerante Liebig
3. Camisa de calentamiento
4. Multímetro para medición de temperatura
5. Erlenmeyer para recolección de biocombustible

Figura 2. Equipo de destilación utilizado para la obtención de biocombustible

2.5. Análisis fisicoquímicos de los productos obtenidos de la destilación del bio-aceite provenientes de la pirólisis de aceite vegetal de desecho

Los productos que se obtuvieron con base en la pirólisis del AVD y su posterior destilación fueron analizados para determinar sus características y similitud con el diesel No. 2.

Los análisis realizados al biocombustible se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis fisicoquímicos realizados al biocombustible

ENSAYO	NORMA
Punto de inflamación (ºC)	INEN 1047
Contenido de agua	ASTM D 95-83
Residuo de carbón Conradson (% peso)	INEN 1491
Cenizas (% peso)	INEN 1492
Densidad a 15 ºC	ASTM D-1298
Viscosidad cinemática a 37,8 ºC (cSt)	INEN 810
Azufre (% peso)	INEN 1490
Corrosión a la lámina de cobre	INEN 927
Temperatura de destilación del 90% (ºC)	INEN 926
Índice de cetano calculado	INEN 1495
Número de cetano	Maples, 1993, p. 304
Contenido de Na, K, Ca y Mg	LAB. DEMEX
Índice de ácido	INEN 38
Índice de yodo	INEN 37
Poder calórico	ASTM D-3180
Punto de nube	Holguín, 1981
Estabilidad a la oxidación	EN 14112
Contenido de fósforo	A.O.C.S 12 – 55

El biocombustible obtenido fue analizado por cromatografía de gases para identificar los hidrocarburos líquidos presentes en la muestra. Para este análisis el estándar que fue inyectado al cromatógrafo de gases de columna empacada Chromosorb con detector de ionización de llama y nitrógeno como gas portador, fue una mezcla de hidrocarburos lineales: decano, dodecano, tetradecano, hexadecano y octadecano.

En los productos sólidos se analizó el contenido de carbón y cenizas.

En los productos gaseosos provenientes de la pirólisis de AVD recolectados en el colector de gases, se analizó su composición cualitativa y cuantitativa mediante cromatografía de gases de columna empacada Poparak con detector de conductividad térmica y helio como gas portador.

2.5.1. *Cuantificación del color del aceite vegetal de desecho, bio-aceite y biocombustible*

Para establecer una relación de colores entre la materia prima utilizada, el bio-aceite (producto pirolítico) y el biocombustible obtenido, según Meecr (2009, p. 1) en la Tabla 3 se indican la cuantificación y los cambios del color de un aceite. El color del aceite depende del corte de extracción y mientras el aceite se obscurece su calidad disminuye.

Tabla 3. Cuantificación del color del aceite

Nº comparador de color	Color	Condición del aceite
0,0 – 0,5	Claro	Aceite nuevo
0,5 – 1,0	Amarillo pálido	Buen aceite
1,0 – 2,5	Amarillo	Aceite con tiempo de servicio
2,5 – 4,0	Amarillo brillante	Condiciones marginales
4,0 – 5,5	Ámbar	Mala condición
5,5 – 7,0	Marrón	Condición crítica (necesita regeneración)
7,0 – 8,5	Marrón oscuro	Condición extrema (necesita ser cambiado)

(Meecr, 2009, p. 1)

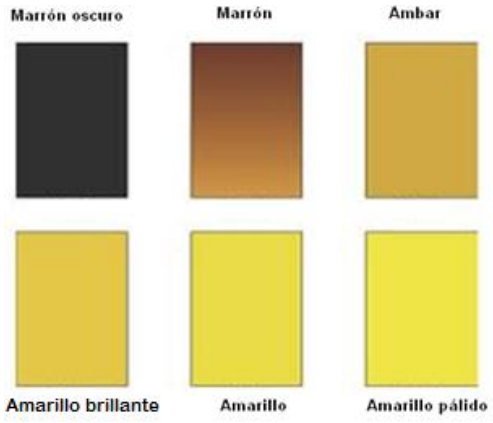


Figura 3. Cuantificación del aceite
(Meecr, 2009, p. 1)

3. RESULTADOS

3.1. Resultados de los análisis del aceite vegetal de desecho

El aceite vegetal de desecho que se utilizó como materia prima para la obtención de biocombustible fue sometido a varios análisis para determinar las condiciones adecuadas.

En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos de los análisis realizados para caracterizar la muestra de AVD que se consiguió y del cual se desea obtener el biocombustible.

Al analizar en conjunto todas las características del AVD se determinó que puede ser utilizado como materia prima para la obtención de biocombustible, ya que se observó que el AVD debido a su bajo grado de insaturación, elevada capacidad de desdoblamiento en ácidos y glicerina, y su poca formación de sedimentosson características favorables para esta aplicación.

Tabla 4. Resultados de los análisis para caracterizar el aceite vegetal de desecho

Ensayo	Valor obtenido
Índice de refracción	1,473
Índice de acidez (mg KOH/g aceite)	2,02
Índice de saponificación (mg KOH/g aceite)	389,19
Materia insaponificable(g aceite - %masa)	0,04 – 1,69
Índice de rancidez	26,8; Aceite rancio
Cantidad de oxígeno (mEq O_2/kg aceite)	53,6
Índice de yodo (cg yodo/g aceite)	70,22
Punto de nube (ºC)	3
Punto de escurrimiento (ºC)	-2
Punto de solidificación (ºC)	-3
Poder calórico (J/g aceite)	0
Estabilidad a la oxidación 110 ºC, 6 h	Ausencia de gomas
Glicerina total (% masa)	6,76
Glicerina libre (% masa)	0,02
Glicerina combinada (% masa)	6,74
Contenido de fósforo(mg P/kg aceite)	494,44

3.2 Resultados de los ensayos preliminares para la determinación de las variables y rendimiento del proceso de pirólisis de aceite vegetal de desecho

En la Tabla 5 se presentan los resultados que se obtuvieron en cada uno de los ensayos que se efectuaron.

No fue conveniente el uso de catalizador ya que la materia prima utilizada fue aceite vegetal de desecho y no aceite vegetal puro, debido a la generación de CO_2 (que constituye un veneno para el catalizador) en el proceso de pirólisis, el catalizador se inactivó de forma irreversible. La agitación no fue un factor importante en el proceso ya sea que se utilizó o no catalizador puesto que se observó la formación de masas compactas durante su uso, debido a esto se suspendieron los ensayos con catalizador y agitación.

El tiempo fue un factor importante en el proceso de pirólisis puesto que a tiempos bajos no se produjo la

pirólisis completa del aceite vegetal de desecho y tiempos demasiado altos causaron la carbonización de la materia prima.

Cuando se trabajó a temperatura set de 420 ºC en el interior del reactor quedó poco residuo y se produjo una mínima cantidad de hidrocarburos gaseosos mientras que, a temperatura set de 400 ºC fue alta la cantidad de producto líquido pero aún se debía elevar la temperatura para disminuir la cantidad de residuo. En este ensayo se obtuvo el producto deseado para su posterior destilación y comparación con las propiedades del diesel.

Se notó que la temperatura también fue un factor muy importante en cada ensayo ya que bajas temperaturas no proporcionaron el producto deseado (bio-aceite o producto pirolítico) y a temperaturas demasiado altas, la materia prima se carbonizó, es decir estuvo directamente relacionada con el tiempo de duración del proceso de pirólisis. Cuando se observó que al trabajar con temperaturas bajas y tiempos cortos no se obtenía el producto deseado para la destilación también se simplificaron estos ensayos.

Las mejores condiciones de operación del proceso de pirólisis se produjeron en el quinto ensayo que, se desarrolló con 400 mL de aceite vegetal de desecho durante 90 min a 420 ºC (T set) y temperatura de operación del proceso de 400 ºC, sin agitación ni catalizador.

Establecidas las condiciones de operación de proceso de pirólisis con la cantidad de AVD que se manejaría en los ensayos posteriores de pirólisis para obtener la cantidad necesaria de bio-aceite que sería destilado y a partir del cual se desea producir biocombustible con características similares a los combustibles fósiles, se continuó con los ensayos preliminares de destilación.

.

Tabla 5. Determinación de la influencia de temperatura, tiempo de residencia, agitación y catalizador en el proceso de pirólisis de aceite vegetal de desecho

No. Ensayo	**V (mL)**	**Catalizador 1% (g $NaCO_3$)**	**Agitación**	**Tiempo (min)**	**Temperatura set (ºC)**	**Salida de producto líquido**
1a	350	3,16	Sí	90	400	Queda una masa compacta en el interior del reactor y en el agitador
1b	350	< al 1 %: 1,58	Sí	90	400	Se forma una masa en el interior del reactor, no sale producto
2a	400	3,62	No	140	400	Sale poco producto, el aceite se quema en el interior del reactor
2b	400	No	No	140	400	Sale poco producto, aún se quema aceite en el interior del reactor
3a	300	No	Sí	80	420	Sale poco producto, se queda el aceite en el agitador
3b	300	No	No	80	420	Sale producto pero aún se queda aceite en el interior del reactor
4a	300	No	No	75	420	Sale producto pero el tiempo no es suficiente
4b	300	No	No	75	400	Sale producto pero se debe incrementar la temperatura
5a	*400*	*No*	*No*	*90*	*420*	*Sale producto y queda poco residuo en el interior del reactor*
5b	400	No	No	90	400	Sale producto, se debe incrementar la temperatura para disminuir el residuo
6a	400	No	No	90	350	No sale producto líquido solamente gas, se debe incrementar la temperatura
6b	300	No	No	90	350	No sale producto líquido solamente gas y hay un incremento del residuo en el interior del reactor

3.3 Resultados de los ensayos preliminares realizados para la destilación del producto proveniente de la pirólisis de aceite vegetal de desecho

En el proceso de destilación del producto proveniente de la pirólisis de AVD la condición ensayada fueel nivel de calentamiento de la chaqueta necesario para alcanzar una destilación completa.

La chaqueta de calentamiento tenía tres niveles, los cuales fueron probados para obtener la mayor cantidad de biocombustible.

En la Tabla 6 se indica la influencia de los niveles de calentamiento en la obtención de biocombustible y el tiempo que tarda en iniciar la destilación del bio-aceite (producto pirolítico líquido).

Tabla 6. Resultados de la influencia de los niveles de calentamiento en la destilación del producto pirolítico

Nivel de calentamiento	t inicial (min)	T máx (ºC)	Salida de biocombustible
Bajo	35	193	Sale producto, destilación muy lenta
Medio	*20*	*274*	*Se obtiene alta cantidad de destilado*
Alto	13	294	Al elevarse rápidamente la temperatura empieza a salir destilado pero se contamina con el bio-aceite

Luego de los ensayos preliminares realizados para la destilación se decidió usar el nivel medio de calentamiento puesto que se obtuvo una cantidad elevada de destilado (biocombustible).

La destilación del producto empezó en 20 min y se alcanzó una temperatura máxima de 274 ºC.

3.4 Resultados de los ensayos de la pirólisis de aceite vegetal de desecho

En la Tabla 7 se indican las condiciones de operación que fueron seleccionadas para el proceso de pirólisis de AVD.

Tabla 7. Resumen de resultados sobre las condiciones de operación de la pirólisis de aceite vegetal de desecho

Condiciones de operación del proceso de pirólisis	
Temperatura alcanzada y Temperatura set respectivamente	400 ºC / 420 ºC
Tiempo	1,5 h
Agitación	No
Catalizador (carbonato de sodio)	No

La cantidad de gas que se generó en el proceso de pirólisis se indica en la Ecuación 2 y el rendimiento del proceso de pirólisis referente al bio-aceite se determinó mediante la Ecuación 3.

Para el balance de masa del gas se tuvo:

Entrada: 370,22 g aceite vegetal de desecho.
Salida: 231,88 g de producto líquido de la pirólisis (bio-aceite).
Salida: 99,51 g de aceite que se quedó en el interior del reactor.
Salida: Peso del gas que sale del proceso, en g.

$$370{,}22\ \text{g} - 231{,}88\ \text{g} - 99{,}51\ \text{g} = Gas$$

$$38{,}830\ \text{g} = Gas\ que\ se\ genera$$

Para el rendimiento del proceso de pirólisis con respecto al producto líquido se tuvo:

$$\%R = \frac{231{,}88\ \text{g producto líquido}}{370{,}22\ \text{g aceite vegetal desecho}} \times 100$$

$$\%\ Rendimiento = 62{,}63\ \%$$

En la Fig. 4 se presentan los ensayos de pirólisis de AVD que se realizaron durante 90 min; se observó que la temperatura del sistema de calentamiento en el reactor (T de operación del proceso) incrementó hasta que el proceso se estabilizó en valores cercanos a 400 ºC, es decir que no se logró alcanzar la temperatura set máxima del reactor de 420 ºC; esto se reflejó en la producción del líquido y gas cuando se realizó el balance de masa.

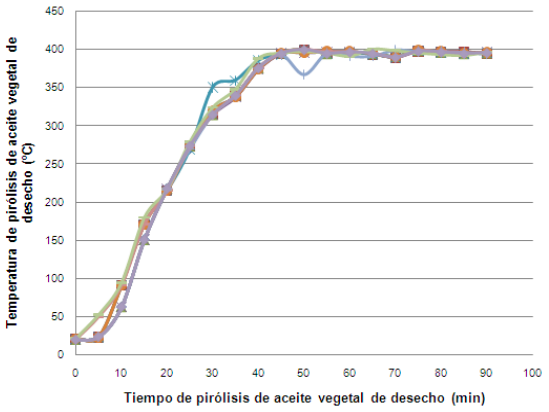


Figura 4. Ensayos de pirólisis de aceite vegetal de desecho

Las cantidades de productos y residuo generados en cada ensayo de pirólisis de aceite vegetal de desecho al usar 400 mL de aceite vegetal de desecho, 370,22 g, durante 90 min que duró el proceso fueron: 231,88 g de producto líquido, 38,83 g de producto gaseoso y 99,51 g de residuo.

3.5 Resultados de los ensayos de la destilación del producto proveniente de la pirólisis de AVD

Con los ensayos preliminares se estableció que la destilación del producto proveniente de la pirólisis de aceite vegetal de desecho requiere el uso de un nivel medio de calentamiento para la obtención de 120 mL de destilado (biocombustible) en 90 min con una temperatura máxima de 274 ºC.

El proceso establecido para la destilación se realizó con cada producto pirolítico (bio-aceite) proveniente de los ensayos de pirólisis de AVD para obtener la cantidad de producto líquido necesario para analizarlo y comprobar si sus características son similares a las del diesel.
En la Fig. 5 se presentan los ensayos de destilación del bio-aceite proveniente de la pirólisis de aceite vegetal de desecho. Se observa, en general, en cada uno de los ensayos que a los 20 min empezó el proceso de destilación con la caída de la primera gota de destilado cuando la temperatura fue de 35 ºC, luego se continuó con la tendencia a incrementar la temperatura hasta alcanzar una temperatura máxima que varió desde 250 ºC hasta 274 ºC de 80 a 95 min de iniciado el proceso hasta que ya no se produjo más salida de producto. Además en cada ensayo se observó que poca cantidad de residuo se quedaba en el interior del balón de destilación.

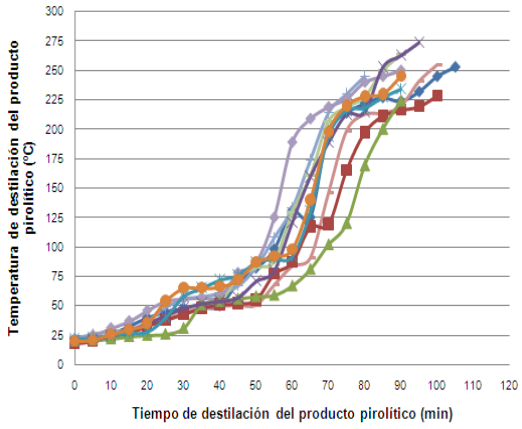


Figura 5. Ensayos de destilación del producto pirolítico para la obtención de biocombustible

El proceso para la obtención de biocombustible a partir de aceite vegetal de desecho se indica en la Fig. 6.

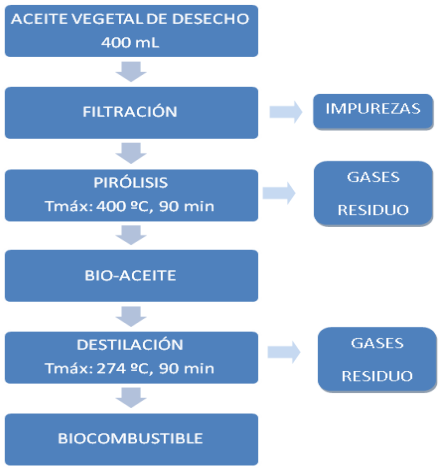


Figura 6. Diagrama de flujo del tratamiento realizado para la obtención de biocombustible a partir de aceite vegetal de desecho

3.6 Resultados de los análisis del biocombustible obtenido de la destilación del producto líquido proveniente de la pirólisis de aceite vegetal de desecho

El biocombustible obtenido de la destilación del producto pirolítico de aceite vegetal de desecho fue analizado para determinar su similitud con los combustibles derivados del petróleo.
Se debe indicar que no se puede hacer una comparación absoluta del biocombustible obtenido con el diesel convencional ya que aún no se produce a escala industrial biocombustible a partir de AVD ni se ha probado su funcionamiento en motores;lo que se puede establecer es una similitud de los requisitos que debe cumplir para su uso.
En la Tabla 8 se indican los resultados obtenidos de los análisis fisicoquímicos que se realizaron al biocombustible obtenido a partir de AVD para ser comparado con la Norma Técnica Ecuatoriana INEN1 489:99, cuarta revisión para productos derivados del petróleo, Diesel No. 2, en la que constan los requisitos que debe cumplir el combustible.Se determinó que la mayor parte de las propiedades obtenidas están en el rango permitido pero al tener un bajo índice de cetano va a causar un retardo en la ignición por lo que se debería realizar diferentes mezclas con el biocombustible obtenido para mejorar sus propiedades y comprobar su funcionamiento.

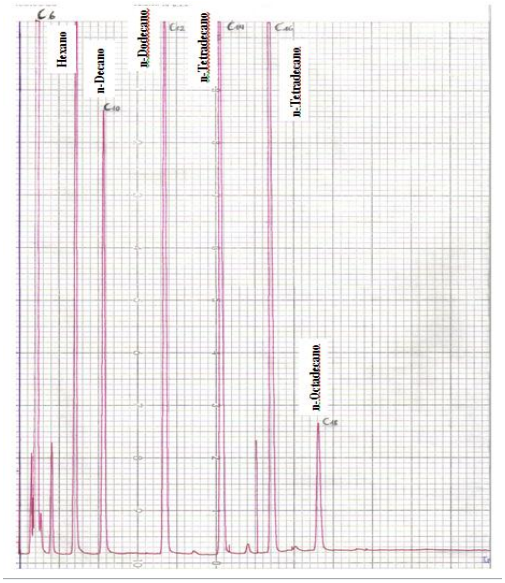


Figura 7. Cromatograma de estándares, C_{10}-C_{12}-C_{14}-C_{16}-C_{18} utilizados para reconocer los hidrocarburos presentes en el biocombustible obtenido

En el producto sólido obtenido, el residuo de la destilación del producto pirolítico, se determinó que el contenido de carbón a 400 ºC fue de 0,01 g y no se obtuvieron cenizas a 600 ºC. El carbón al ser más pesado que las cenizas salió al ambiente en forma de dióxido de carbono.

En la Fig. 7 se presenta el cromatograma de los estándares inyectados: hexano, n-decano, n-dodecano, n-tetradecano, n-hexadecano y n-octadecano, con el que se compararon los cromatogramas de las muestras de biocombustible para identificar la presencia de hidrocarburos mediante la aparición de los picos en el mismo tiempo de retención que cada uno de los estándares presentó.

En la Fig. 8 se indica el cromatograma en el que se identificaron los hidrocarburos presentes en el biocombustible que se obtuvo de la destilación del producto proveniente de la pirólisis de AVD (bio-aceite). Al comparar este cromatograma con el que se obtuvo de los estándares se observó que los hidrocarburos identificados fueron hexano, n-dodecano, n-tetradecano y n-hexadecano, y los componentes que aparecieron entre los hidrocarburos n-parafínicos pertenecían a hidrocarburos isoparafínicos.

Este análisis se realizó con 4 muestras de biocombustible provenientes de diferentes procesos de destilación de producto pirolítico para verificar si el cromatograma era reproducible, una vez que se comprobó que se obtenía el mismo resultado de las cromatografías realizadas, se confirmó que los componentes presentes en el biocombustible obtenido siempre eran los que se mencionaron anteriormente puesto que aparecían en el mismo tiempo de retención que los estándares indicados.

Tabla 8. Resultados de los análisis realizados al biocombustible comparados con los requisitos del diesel Nº. 2

Ensayo	Biocombustible	Diesel No. 2
Punto de inflamación (ºC)	51,6	Mínimo 51
Contenido de agua (%v/v)	0,004	Máximo 0,05
Residuo carbonoso sobre el 10% del residuo de la destilación (Conradson % peso)	1,15	Máximo 0,15
Cenizas (% peso)	0,0078	Máximo 0,01
Densidad a 15 ºC (g/cm^3)	0,8665	----------
Viscosidad cinemática a 37,8 ºC (cSt)	2,72	Mínimo: 2,5 Máximo: 6
Azufre (% peso)	0,0032	Máximo 0,7
Corrosión a la lámina de cobre	1a	Máximo No. 3
Punto de nube (ºC)	-4	----------
Número de ácido (mg KOH/g biocombustible)	257,66	----------
Poder calórico (J/g biocombustible)	37 210,46	41 860
Contenido de fósforo (mg fósforo/kg biocombustible)	119,04	----------
Combinación de calcio y magnesio (mg/L biocombustible)	Ca: 1,62 Mg: 0,47	----------
Combinación de sodio y potasio (mg/L biocombustible)	Na: 0,75 K: 0,19	----------
Estabilidad a la oxidación 110 ºC, 6 h	Formación de gomas: 0,2 g	----------
Índice de yodo (cg yodo/g biocombustible)	48,97	----------
Temperatura de destilación del 90% (ºC)	286,20	Máximo 360
Índice de cetano calculado	31,56	Mínimo 45
Número de cetano	28,14	----------

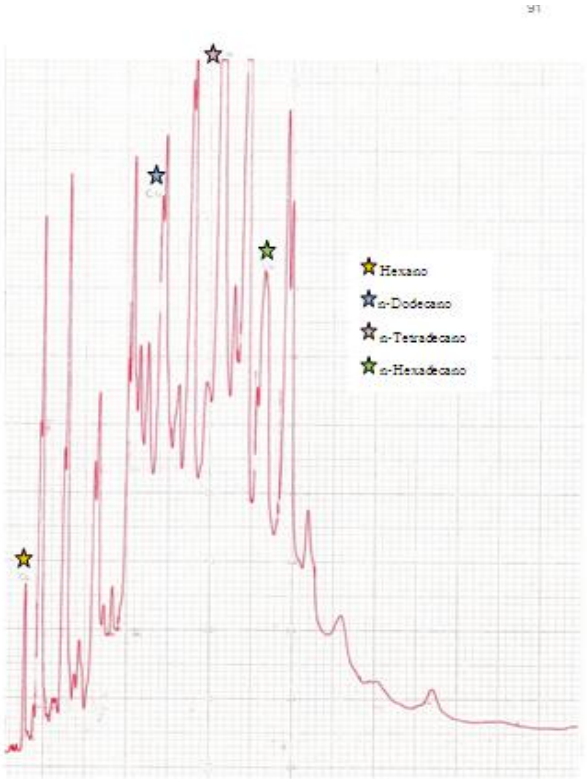


Figura 6. Cromatograma del biocombustible obtenido e identificación de los hidrocarburos lineales presentes

En la Fig. 9 para el gas producido en la pirólisis de aceite vegetal de desechose obtuvo el cromatogramaen el cuallos compuestos identificados fueron nitrógeno, metano, dióxido de carbono, etano, propano, n-butano, n-pentano, hidrocarburos isoparafínicosy otros componentes en menor proporción.

Este análisis se realizó con 4 muestras de gas que fueron recolectadas de diferentes procesos de pirólisis de aceite vegetal de desecho para verificar si el cromatograma era reproducible con las muestras, una vez que esto fue comprobado con los resultados obtenidos, se determinó que en este caso se obtuvieron los mismos componentes pero su composición era variable, además los componentes aparecen siempre en el mismo orden, esto se observa en la Fig. 10, pero en distinta proporción como se verifica en la Fig. 11 y Fig. 12.

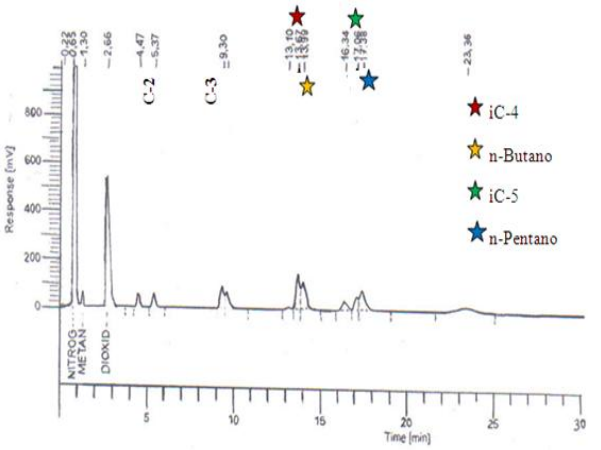


Figura 7. Cromatograma A de los gases producidos en la pirólisis de aceite vegetal de desecho e identificación de los hidrocarburos lineales presentes

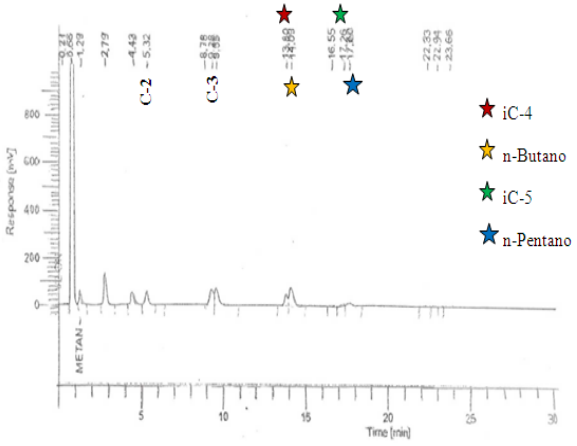


Figura 8. Cromatograma B de los gases producidos en la pirólisis de aceite vegetal de desecho e identificación de los hidrocarburos lineales presentes

GASES DE POZO					
Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
1		0,222	52793,36	2264,27	0,16
2		0,647	7060,86	4292,06	0,02
3		0,682	8020,09	4699,66	0,02
4	nitrogeno	0,721	12305926,8	988859,59	36,99
5	metano	1,299	318775,82	59199,83	0,96
6	dióxido de carbono	2,657	755349,18	539064,09	22,7
7		4,471	613479,62	54400,46	1,84
8	etano	5,365	685169,19	57999,79	2,06
9	propano	9,303	1321490,58	88914,21	3,97
10		9,569	1141701,12	69161,95	3,43
11		13,102	121186,68	7517,22	0,36
12	isobutano	13,672	1993349,54	145082,54	5,99
13	butano	13,991	2283464,94	114753,29	6,86
14		16,339	816096,71	38232,12	2,45
15	isopentano	17,057	784105,28	54764,14	2,36
16	pentano	17,378	2101942,99	81045,57	6,32
17		23,361	1160332,72	16926,37	3,49

Figura 9. Resultados del cromatograma A de los gases producidos en la pirólisis de aceite vegetal de desecho

GASES DE POZO					
Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
1		0,215	47940,5	2028,3	0,22
2		0,655	9874,31	3472,83	0,04
3	nitrogeno	0,695	14166038	98863,33	63,68
4	metano	1,286	378957,56	60054,6	1,7
5	dióxido de carbono	2,789	1405086,08	133635,94	6,32
6		4,432	592115,24	53470,12	2,66
7	etano	5,321	687842,17	58538,45	3,09
8		8,781	339675,21	4703,86	1,53
9	propano	9,282	1142120,75	66407,79	5,13
10		9,552	1196937,73	72923,92	5,38
11	isobutano	13,796	624280,76	50688,12	2,81
12	butano	14,088	1217647,38	75051	5,47
13		16,551	9249,32	545,73	0,04
14	pentano	17,259	93864,44	6499,32	0,42
15		17,6	915927,83	14690,21	1,42
16		22,332	14924,8	566,26	0,07
17		22,94	2601,18	80,56	0,01
18		23,66	1454,18	58,13	0,01

Figura 10. Resultados del cromatograma B de los gases producidos en la pirólisis de aceite vegetal de desecho

Adicionalmente se pudo realizar finalmente una comparaciónde los coloresdel AVD, el bio-aceite y el biocombustible con lo indicado por Meecr, 2009, p.1; se notó que al inicio el AVD era de color marrón, luego de la pirólisis se obtuvo el producto pirolítico de color amarillo brillante hasta llegar al biocombustible que era de color amarillo pálido. Esto muestra que el aceite vegetal de desecho se encontraba en el número comparador de color en el rango desde 5,5 a 7,0 (condición crítica); el bio-aceite con un color más claro se encontraba en el rango desde 2,5 a 4,0 (condiciones marginales) y el biocombustible que se obtuvo se encontraba en el rango desde 0,5 a 1,0 (buen aceite).El biocombustible obtenido se pudo comparar con el biodiesel que proviene del aceite de piñón y cumple con la Norma Técnica Ecuatoriana INEN 2 482: 2009, que es utilizado para reemplazar los combustibles fósiles en la Isla Floreana en Galápagos, para determinar si el proceso por el que fueron generados influye en la calidad del combustible que se requiere.

Para la elaboración de biodiesel en Galápagos producido con base en la norma indicada, se utiliza el proceso de transesterificación del aceite de piñón mientras que para obtener el biocombustible se destiló el producto líquido proveniente de la pirólisis de aceite vegetal de desecho.

En la Tabla 9 se indican los requisitos de los distintos parámetros que debe cumplir el biodiesel para ser usado como combustible en Galápagos y los resultados que se obtuvieron al realizar los análisis del biocombustible obtenido mediante el proceso de pirólisis de AVD.

Al comparar los requisitos, se observó que varias propiedades tienen valores que se encuentran dentro del rango establecido por la norma pero otros parámetros están sobre el máximo valor permitido, por lo que se estableció que se pueden obtener combustibles utilizando aceites vegetales como materia prima pero su calidad depende del proceso que se aplique para su obtención y de la materia prima.

El biodiesel y el biocombustible con respecto a los combustibles derivados de petróleo son menos contaminantes, sus procesos de producción son más sencillos pero se deben establecer las condiciones de operación de cada equipo que se necesite y la adecuada materia prima para obtener el producto requerido (Cerveró, Coca y Luque, 2008, p. 79; Singh, Handash y Murugan, 2010, p. 1; Goyal, Seal y Saxena, 2006, pp. 508, 514-515; Maher y Bressler, 2006, p. 2 365).

Tabla 9. Requisitos del biodiesel

Requisitos biodiesel	Mínimo	Máximo	Biocombustible obtenido
Densidad a 15 ºC (kg/m^3)	860	900	866,5
Punto de inflamación (ºC)	120	-	51,6
Punto de turbidez (ºC)	Reportar[1]		-
Φ $_{\text{Agua y sedimento}}$ (%)	-	0,05	-
Contenido de agua (mg/kg)	-	500	0,2 mL/50 mL biocombustible
Viscosidad cinemática a 40 ºC (mm^2/S)	3,5	5	2,72 cSt a 37,8 ºC
Cenizas sulfatadas% (m/m)	-	0,02	-
Contenido de azufre (mg/kg)	-	10	0,0032 %
W $_{\text{Carbón Residual}}$[2] (%)	-	0,05	1,1512
Corrosión a la lámina de cobre	-	3	1a
Número de cetano	49	-	28,14
Temperatura de destilación al 90% recuperado (ºC)	-	360	286,20
W $_{\text{Glicerina libre}}$(%)	-	0,02	-
W $_{\text{Glicerina total}}$ (%)	-	0,25	-
WC$_{\text{ontenido de ésteres}}$(%)	96,5	-	-
Índice de yodo (g yodo/100 g)	-	120	48,9752
WC$_{\text{ontenido de metanoln}}$(%)	-	0,20	-
Contenido de fósforo (mg/kg)	-	10	119,0480
Contenido de metales alcalinos (Na + K) (mg/kg)	-	5	Na: 0,75 K: 0,19 mg/L
Contenido de metales alcalinos (Ca + Mg) (mg/kg)	-	5	Ca: 1,62 Mg: 0,47 mg/L
Número de acidez (mg KOH/g)	-	0,5	257,6630

4 CONCLUSIONES

Los análisis realizados para determinar la calidad del aceite vegetal de desecho indican que esta materia prima es un aceite no secante con un elevado desdoblamiento en ácidos y glicerina. Todas las propiedades analizadas en el aceite están relacionadas y son indicativos de que el aceite vegetal de desecho, utilizado para la producción de biocombustible, por efecto de la luz, del oxígeno del aire, de la acción enzimática, modo de conservación, etc., es apto para ser usado como materia prima en la producción de biocombustibles.

Con las pruebas preliminares de pirólisis de aceite vegetal de desecho, se determinó que hasta 350 ºC no se obtuvo producto. A partir de 400 ºC empezó a salir producto visible en el refrigerante.

El uso de carbonato de sodio como catalizador durante la agitación no favoreció la salida del producto, al contrario de esto se formó una masa compacta dentro del reactor.

Debido a las condiciones de diseño del equipo que se utilizó, la máxima temperatura que se pudo alcanzar en el reactor durante el proceso de pirólisis de aceite vegetal de desecho fue de 400 ºC y, el rendimiento que se obtuvo con respecto al producto líquido fue 62,63 %.

El tiempo de duración del proceso de pirólisis de aceite vegetal de desecho de 90 min fue escogido durante los ensayos preliminares, puesto que, en tiempos menores se quedaba un alto contenido de aceite en el interior del reactor y, en tiempos mayores el aceite se carbonizaba.

Durante la pirólisis de aceite vegetal de desecho y a temperatura de 350 ºCa los 35 min de iniciado el proceso, se observó la presencia de humo en el refrigerante; a los 41 min y a 385 ºC se comprobó la presencia de hidrocarburos gaseosos en el producto;y a los 45 min y a 395 ºC el producto pirolítico empezó a salir y comenzó su recolección para su posterior destilación y análisis.

El porcentaje de residuo dentro del reactor durante la pirólisis de aceite vegetal de desecho a 400 ºC durante 90 min, fue del 26,87 %, y el porcentaje de gases por diferencia con los productos de salida del reactor fue del 10,50 %.

La destilación del producto pirolítico recolectado se realizó con el nivel medio de calentamiento, la primera gota de destilado se produjo a 35 ºC, el proceso duró 90 min y alcanzó una temperatura máxima de 274 ºC. Además, se obtuvo un promedio de destilado de 120 mL de biocombustible por ensayo.

Los análisis realizados al biocombustible producido indican que al comparar los resultados obtenidos con los

indicados en la Norma INEN 1 489: 99 para diesel No.2, se obtuvo un combustible con características similares al requerido en motores de combustión interna de auto ignición.

Con el análisis de cromatografía de gases realizado al biocombustible se identificaron cualitativamente la presencia de hidrocarburos como hexano, n-dodecano, n-tetradecano, n-hexadecano y se observó la presencia de isómeros. El cromatograma de la muestra fue reproducible, es decir que se obtuvo la misma calidad de producto luego de realizar cada prueba.

Con el análisis de cromatografía de gases que se realizó en el gas proveniente de la pirólisis de aceite vegetal de desecho se identificaron nitrógeno, metano, dióxido de carbono, etano, propano, isobutano, butano, isopentano, pentano, encontrándose en mayor cantidad butano y pentano. Además, se observó que en los cromatogramas realizados los compuestos aparecían en la misma posición, pero su composición era variable.

REFERENCIAS

[1] Agencia Alemana de Energía. (2010). *Energías Renovables – Made in Germany: La diversidad de bioenergía*. Berlín, Alemania: Dena.

[2] Bailey, A. (1961). *Aceites y grasas industriales:Reacciones e hidrogenación*. (2da. ed.). Zaragoza, España: Reverté.

[3] Banco Central del Ecuador. (2013). Estadísticas. *Cifras del sector petroleroecuatoriano*.http://www.bce.fin.ec/frame.php?CNT=ARB0000984.(Marzo,2013)

[4] Billaud, F., Gornay, J. y Coniglio, L. (2007). Pyrolysis of secondary raw material from used frying oils.*RécentsProgrès in Génie des Procédés*, *1*(94), 1-8. http://hal.archivesouvertes.fr/docs/00/13/98/28/PDF/frying-oils.pdf.(Febrero, 2011).

[5] Blas, L. (1954). *Agenda del Químico: Constantes físicas y químicas de aceites vegetales*. (2da. ed.). Madrid, España: Aguilar.

[6] Cámara de Industrias y Comercio Ecuatoriano - Alemana. (2011).*Eficiencia energética y energías renovables – Made in Germany: Sustentabilidad ambiental*. Quito, Ecuador: Verlag.

[7] Cerveró, J., Coca, J. y Luque, S. (2008). Production of biodiesel from vegetable oils. *Grasas y aceites*, *59*(1), 76-83.https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:UlgQiSvoq0kJ:grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/download/494/496+production+of+biodiesel+from+vegetable+oil,+jos%C3%A9+mar%C3%ADa+cerver%C3%B3&hl=es&gl=ec&pid=bl&srcid=ADGEESja_gUvPcrDsPNlLzaHqEgI1sXnK1VxiiCByAv7tZK6l6y83xYX8PpnMmStGLKtMfEdnYnIbCulQjdiiRPIgqRfyet47z6yhrdfelt6bIx6WhDbAVebGUJklmSK95vMDx9lZB&sig=AHIEtbQfhlZojRFFTI9NUpv703IZl2 s98Q. (Febrero, 2011).

[8] Cheftel, J. y Cheftel H. (1976). *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos: Grasas y aceites*. Zaragoza, España: Acribia.

[9] Ciria, I. (2012). Propiedades y características de combustibles diesel y biodiesel. *WearcheckIbérica*, *1*(1), 1-20. http://www.crowniron.com/userImages/Spanish%20Biodiesel%20Ins ert.pdf. (Noviembre, 2012).

[10] Cox, H. y Pearson, D. (1962). *The chemical analysis of foods: Oil and fats*. New York, Estados Unidos de América: Chemical Publishing CO.

[11] Crown Iron Works Company. (2006). Proceso pretratamientobiodiesel.*CrownIron*, *1*(1), 1 - 2. http://www.crowiron.com/userImages/Spanish%20Biodiesel%20Insert.pdf. (Noviembre, 2012)

[12] Demirbas, A. (2006). Progress and recent trends in biofuels. *Progress in energy and combustion science*, *1*(33), 1-18.http://scienzechimiche.unipr.it/didattica/att/17b5.3866.file.pdf. (Diciem bre, 2010).

[13] Dupont, J., Suarez, P., Meneghetti, M. y Meneghetti, S. (2009). Catalytic production of biodiesel and diesel like hydrocarbons from triglycerides. *Energy and Environmental Science*, *1*(2), 1-13. http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2009/ EE/b910806h.pdf. (Noviembre, 2010).

[14] EFE. (2011, lunes 21 de febrero). Quito tendrá una planta de procesamiento de aceites sin uso de químicos.*ElUniverso*.http://www.eluniverso.com/2011/02/21/1/1356/quito- tendra-planta-procesamiento-aceites-sin-uso-quimicos.html.

[15] EFE. (2011, martes 22 de febrero). Planta para un biodiesel ecológico. *Expreso*.http://expreso.ec/expreso/default.asp?idcat
[16] =19308&tipo=8.

[17] EFE. (2011, martes 22 de febrero). En Quito se construye una planta de biodiesel. *La Hora*.http://www.lahora.com.ec/frontEnd/includeTemplates/edicionImpresa.php?idRegional=29&d

ateEdition =2011-02-22&fecha=Martes,%2022%20de%20Febrero%20de%20% 202011.

[18] FEDAPAL. (2012). Estadísticas. http://www.fedapal.com/#. (Junio, 2011).

[19] Gómez, A., Klose, W. y Rincón, S. (2008). Pirólisis de biomasa: cuesco de palma de aceite. *Kassel*, *1*(1), 1-123.http://books.google.com.ec/books?id=2Pa8EGyKFE8C&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=true.(Junio, 2011).

[20] Goyal, H., Seal, D. y Saxena, R. (2006). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and sustainable energy* reviews, *1*(12), 504-517.http://envsus610.110mb.com/pyrolysis1.pdf. (Enero, 2011).

[21] Holguín, A. (1981). *Laboratorio de Petróleos: Guía de laboratorio parte II*. Quito, Ecuador: Departamento de Ingeniería y Tecnología, Escuela Politécnica Nacional.

[22] Intelifuel. (2012). Aceite vegetal de desecho.http://www.intelifuel.com/. (Junio, 2012).

[23] Instituto Ecuatoriano de Normalización. (2011). *Normas Técnicas Ecuatorianas: NTE INEN 1 489:99 cuarta revisión. Productos derivados del petróleo: Diesel - Requisitos; NTE INEN 2 482:2009 Biodiesel – Requisitos*. Quito, Ecuador.

[24] Kirk, R. y Othmer, D. (1962). *Enciclopedia de Tecnología Química: Grasas y aceites grasos*. Distrito Federal México, México: Español.

[25] Legaz, R. (2010). *Estudio de la viscosidad y densidad de diferentes aceites para su uso como biocombustible: el aceite vegetal*.(Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Máster en ingeniería de la energía). Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España. http://upcommon.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/9403/6/3.4.%20El%20aceite%20vegetal.pdf. (Noviembre, 2012).

[26] Lima, D., Soares, V., Ribeiro, E., Carvalho, D., Cardoso, E., Rassi, F., Mundim, K., Rubim, J. y Suarez, P. (2004). Diesel – like fuel obtained by oyrolysis of vegetable oils. Journal of analytical and applJAAP.pdf. by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, *1*(71), 987-996.http://www.biodiesel.gov.br/docs/JAAP.pdf. (Noviembre, 2010).

[27] Maher K.D. y Bressler D.C. (2006). Pyrolysis of triglyceride material for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource technology*, *1*(98), 2351-2368. http://d.yimg.com/kp/groups/3004572/1707516408/name/Pyrolysis+of+triglyceride+materials+for+the+production+of+renewable+fuels+and+chemicals.pdf. (Enero, 2011).

[28] Maples, R. (1993).*Petroleum Refinery Process Economics: Gasoline and distillate blending*. Oklahoma,EstadosUnidos de América: Pennwell books.

[29] Meecr. (2009). Reguladores de combustible: cuantificación del color del aceite según ASTM D 1524-84. *Mantenimiento de equipos*, *1*(1), 1-25.http://meecr.blogspot.com/. (Marzo 2013).

[30] Miliarium.com. (2011). Ingeniería Civil y Medio Ambiente: Aplicaciones del biodiesel: *Biocombustibles*, *1*(1), 1-5. dhttp://www.miliarium.com/Bibliografia/Monografias/Biocombustibles/ (Diciembre, 2010).

[31] Ministerio de Electricidad y Energía Renovable. (2008). *Estudio de factibilidad para el uso de biocombustibles, proyecto ERGAL*. Energía renovable para Galápagos: sustitución de combustibles fósiles por biocombustibles en la generación de energía eléctrica en la isla Floreana, Quito, Ecuador. http://www.mer.gob. ec. (Diciembre, 2010)

[32] Ministerio de Electricidad y Energía Renovable. (2011). *Experiencias del proyecto piñón para Galápagos.* Energías Renovables, Quito, Ecuador. http://www.mer.gob.ec. (Febrero, 2011).

[33] OilWorld.(2012).http://www.oilworld.biz/app.php?fid=1000&fpar=0&iisSSL=0&aps=0&blub=00bf172bb40cde9e19d029f9be854620.(Septiembre, 2012).

[34] Ruiz, M., Marmesat, S., Liotta, A. y Dobarganes, M. (2008). Analysis of used frying fats for the production of biodiesel. *Grasas y aceites*, *59*(1), 45-50. http://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/489/491.(Febrero, 2011).

[35] Singh, B., Hansdah, D. y Murugan, S. (2010). *Performance and exhaust emissions of a diesel engine using pyrolysis oil from waste frying oil*

and castor oil mixture. International conference on sustainable mobility 2010, Kuala Lumpur, Malaysia.http://dspace.nitrkl.ac.in/dspace/bitstream/2080/1343/1/MuruganICSM+paper.pdf. (Febrero, 2011).

[36] Srivastava, A. y Prasad, R. (1999). Triglycerides-based diesel fuels.*Renewable and sustainable energy reviews*, *1*(4), 111-133.http://kotisivu.dnainternet.net/vire6/pdf-tiedostot/Triglyserides%20based%20diesel%20fuels.pdf. (Febrero, 2011).

[37] S/A (2007). Termodinámica y termotecnia. http://onsager.unex.es/Apuntes/Termo/Tablas-Tema-3.pdf. (Septiembre 2012).

[38] Tirado, J. (2010). *Estudio comparativo entre la forma de obtención de biodiesel a partir de aceite de palma y residuos de aceite de cocina*.(Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Industrial no publicado). Universidad Autónoma de Medellín, Medellín, Colombia.http://www.uam.edu.co/CMS/Noticias/popups/images/Anteproyecto%2010.pdf (Enero, 2011).

[39] Velásquez, W. (2009). Biomasa. *Renewable energy*,*1*(1),1-23. http://www.emagister.com/curso-biomasa-energias-renovables. (Febrero, 2011).

[40] Villavecchia, V. (1963). Substancias grasas. Gili (Ed.) *Tratado de Química Analítica Aplicada*, (pp. 487 - 595). Barcelona, España: Gustavo Gili.

[41] Wärtsilä. (2006). Liquid Biofuel Power Plants. *Wärtsilä: Power Plants*, *1* (1), 1-11.

[42] XVII Congreso Latinoamericano de Estudiantes de Ingeniería Química. (2011). Biocombustibles: Caracterización de un aceite o grasa pura y de desecho. *XVII COLAEIQ – UNAM* (pp. 1 – 15).México Distrito Federal, México: UNAM.

Estudio Comparativo de la Recuperación de Zn de Polvos de Acería por Lixiviación con H_2SO_4 y HCl, electrodeposición electrolítica y bi-electrolítica

Ricaurte J. *; de la Torre E. *; Espinoza C. *; Guevara A. *

**Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador*
e-mail: josemiliors@hotmail.com; ernesto.delatorre@epn.edu.ec

Resumen: *Este trabajo compara 2 agentes lixiviantes, H_2SO_4 y HCl con sus respectivos procesos de purificación y electrodeposición para recuperar Zn metálico a partir de residuos de polvos de acería. Estos polvos se generan en la producción de acero en hornos de arco eléctrico y tienen una alta concentración de Zn (20-50%). Mediante lixiviación con 150 g/L de H_2SO_4 se recupero 75,6 % de Zn en 8 h mientras que con 150 g/L de HCl se recuperó 70,9% de Zn en 2 h. Se logró eliminar alrededor del 99% de Fe, Cd y Pb de las soluciones obtenidas de la lixiviación, previo a la electrodeposición en la que se recuperó 50,6 % de Zn a partir de la solución de H_2SO_4 y 44,3 % de la solución obtenida del proceso de lixiviación con HCl.*

Palabras clave: *Polvos de acería, lixiviación, H_2SO_4, HCl, electrolisis bi-electrolítica.*

Abstract: *This work compares 2 leaching agents, H_2SO_4 and HCl with their processes of purification and electro-deposition to recover metallic Zn from electric arc furnace dust (EAFD). EAFD is generated in electric arc furnaces for steel production and has an important Zn content (20-50%) By leaching with 150 g/L of H_2SO_4, Zn recovery reached 75,5 % in 8 h of operation, meanwhile with 150 g/L of HCl Zn recovery reached 70,9% in 2 h. Purification processes reached eliminations near to 99 % for Fe, Cd and Pb. Electrodeposition process recovered 50,6 % of Zn from H_2SO_4 solution and 44,3 % of HCl solution*

Keywords: *Electric arc furnace dust, leaching, H_2SO_4, HCl, bi-electrolytic electrolysis.*

1. INTRODUCCION

Las empresas siderúrgicas que fabrican acero mediante fusión de chatarra en hornos de arco eléctrico generan entre 12 y 15 kg de polvos de acería por cada tonelada de acero producida, los cuales son considerados residuos tóxicos debido a su alto contenido de metales pesados como Pb, Cd y Cr. Se lo denomina residuo tóxico K061 [1] [2].

Actualmente las principales empresas siderúrgicas del Ecuador producen acero usando hornos de arco eléctrico y por lo tanto generan residuos de polvos de acería. Dichas empresas disponen de estos polvos residuales enterrándolos en depósitos industriales con un tratamiento previo de estabilización que generalmente consiste en mezclar los residuos con cemento para prevenir la migración de metales pesados hacia el suelo o aguas a nivel freático [3]. Los gestores ambientales que se encargan de tratar y disponer de alrededor de 9000 t/año de residuos generados en forma de polvo de acería, requieren grandes cantidades de cemento y espacio suficiente para su disposición final, lo que implica un alto costo para dichos gestores ambientales y consecuentemente para las empresas fabricantes de acero.

En general los residuos de polvos de acería contienen entre 20-55 % Fe, 10-35 % Zn, 1-8 % Pb y 0,05-0,20 % Cd además de la presencia de otros elementos como Na, K, Al, Mg, Mn y As [4] [5]. El metal que llama la atención por su concentración y su posible recuperación es el Zn ya que además se han desarrollado varios procesos para la recuperación de este metal a partir de polvos de acería como el proceso Waelz o el proceso en horno Mitsui, que por vía pirometalúrgica recuperan Zn al efectuar una fusión reductora de los residuos hasta evaporar el Zn, extraerlo en forma de óxido del horno y recuperarlo en filtros. La desventaja de estos procesos es el alto contenido de Cd, Pb, Cr y Ni que se evapora junto con el Zn, lo que obliga a someter los óxidos a procesos de purificación previa al reciclaje del metal [6].

Los procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de éste metal presentan una ventaja al ser capaces de recuperar Zn en forma metálica. Es así que se han realizando varios estudios de recuperación de Zn a partir de polvos de acería mediante procesos hidrometalúrgicos como por ejemplo la lixiviación presurizada que se realiza dentro de un autoclave con H_2SO_4 como agente lixiviante. Se trabaja a 250 °C, 41 bars de presión absoluta y agitación constante. Se obtienen recuperaciones de Zn de 60 % en 1 h de operación [7].

Otro método estudiado es la lixiviación con microondas en la cual se trabaja con una solución 8 M de NaOH como

lixiviante y una concentración de polvo de acería de 180 g/L. El proceso se lleva a cabo en un reactor construido con un material de baja conductividad eléctrica y se calienta la pulpa mediante un magnetrón de 900 W de potencia. No se requiere de agitación mecánica puesto que la ebullición producida en el interior del reactor brinda la agitación suficiente. Con éste método se alcanzan recuperaciones de Zn de alrededor del 80 % en 5 min de operación [8].

Al tratar de recuperar Zn de los polvos de acería mediante lixiviación ácida también se puede usar HCl en lugar de H_2SO_4 debido a que presenta una mayor selectividad hacia el Zn, lo que implica menor recuperación de otros metales como el Fe, los cuales actúan como impurezas al momento de la recuperación del Zn en solución por electrólisis [9].

La recuperación de Zn al usar H_2SO_4 como agente lixiviante se realizó a partir de polvo de acería con 30% Zn y 19 % Fe, mientras que para los ensayos con HCl se usó polvo de acería con una composición de 30 % Zn y 16 % Fe [6] [10].

En ambos casos después de la lixiviación ácida la solución resultante se purificó, en el caso de lixiviación con H_2SO_4 mediante cementación con polvo de Zn para eliminar Cd y en el caso de la lixiviación con HCl con un proceso previo de incremento de pH mediante adición de NaOH y polvo de acería para eliminar Fe y después proceder con cementación con polvo de Zn para eliminar Cd y Pb.

Posteriormente se recuperó el Zn en solución mediante electrodeposición para obtenerlo en forma metálica. En el proceso con H_2SO_4 se usó una celda electrolítica con cátodo de Al de pureza comercial y ánodo de Pb. El electrolito fue la solución lixiviada y purificada. En el proceso con HCl se usó una celda bi-electrolítica con el mismo cátodo y ánodo pero separados entre sí por una membrana impermeable de intercambio catiónico. En el lado catiónico el electrolito fue la solución lixiviada purificada mientras que en el lado anódico el electrolito fue una solución 1 M de H_2SO_4. Esta configuración de celda se hizo necesaria ya que al usar una celda electrolítica simple el ión Cl^{1-} presente en la solución lixiviada se oxida sobre la superficie del ánodo formando gas Cl_2, el cual es tóxico y corrosivo. Mediante el uso de la membrana impermeable de intercambio catiónico se evitó el contacto de la solución lixiviada con el ánodo, y así se impidió la formación de gas Cl_2 a la vez que se permitió la electrodeposición de Zn sobre la superficie del cátodo [11].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Todas las soluciones obtenidas en los ensayos de lixiviación, purificación y electrólisis fueron analizadas mediante espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de los metales de interés. Los depósitos metálicos obtenidos en el proceso de electrodeposición se disgregaron mediante adición de HCl grado analítico para posteriormente analizar la solución con la técnica antes mencionada.

2.1 Cinética de lixiviación

Para determinar el avance de la reacción de lixiviación y determinar el tiempo en el que se obtiene la máxima recuperación de Zn se hizo necesario conocer la recuperación de Zn y el consumo de ácido respecto al tiempo de reacción. Para esto se realizaron ensayos con un porcentaje de sólidos de 30 %, variando el tiempo de reacción (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 y 8,0 h) y la concentración de HCl (50, 100 y 150 g/L). Se mantuvo agitación constante de 750 rpm. También se mantuvo constante la concentración de ácido a lo largo del tiempo de reacción, para evitar que la recuperación de Zn sea dependiente de la cantidad de ácido disponible. Esto se hizo determinando el consumo de ácido a cada tiempo de reacción y reponiendo la cantidad necesaria del mismo para alcanzar la concentración de ácido inicial.

2.2 Purificación de la solución lixiviada

En los ensayos de cementación se usó polvo de Zn con una pureza de 90,32 %. La cantidad de polvo de Zn usada se determinó a partir de la concentración de Cd presente en los polvos de acería para el caso de la solución proveniente de los ensayos con H2SO4 y Cd y Pb para el caso de los ensayos con HCl, más factores de exceso sugeridos por [12] en ambos casos.

Para el caso de la lixiviación con H_2SO_4 únicamente se eliminó Cd mediante cementación con polvo de Zn. Se agregó polvo de Zn en una proporción de 10 g/L y se agitó la pulpa formada durante 30 min a 750 rpm. Posteriormente se filtró para recuperar la solución y se determinó la concentración de Cd.

En el caso de la lixiviación con HCl para elevar el pH de la solución lixiviada (pH <1) y eliminar Fe se realizaron ensayos usando NaOH y polvo de acería como agentes reguladores de pH. Usando un pH metro para detectar la variación del pH se añadieron pequeñas cantidades de NaOH hasta alcanzar un pH de entre 4 y 5 mientras se mantenía agitación constante a 750 rpm. Lo mismo se hizo usando el polvo de acería. Una vez alcanzado el pH deseado se agito durante 1 h y se filtró para recuperar la solución lixiviada.

Después de haber reducido el contenido de Fe se procedió con la cementación con polvo de Zn para eliminar Cd y Pb. Se agregaron 14,8 g/L de polvo de Zn a la solución y se agito la pulpa durante 30 min a 750 rpm para después filtrarla y recuperar la solución, en la cual se determinó la concentración de Fe, Cd y Pb y así obtener el porcentaje de eliminación.

2.3 Electrodeposición

Para la solución obtenida del proceso de lixiviación con H_2SO_4 se trabajó con una densidad de corriente de 400 A/m^2 en la celda mostrada en la Fig. 1. La celda consta de cátodos de Al de pureza comercial y ánodos de Pb mientras que el electrolito fue la solución lixiviada y purificada. La salida positiva de la fuente eléctrica se conectó al ánodo de Pb y la salida negativa al cátodo de Al.

En la celda bi-electrolítica usada con la solución obtenida del proceso de lixiviación con HCl se usó una membrana de intercambio iónico catiónico marca NEOSEPTA tipo CMX. Esta membrana se sujetó en el medio de la celda bi-electrolítica separando el compartimento catiónico y aniónico. Se preparó una solución de ácido sulfúrico de concentración 1M y se colocó dicho volumen en un extremo de la celda. Este extremo pasó a ser el lado anódico. En el otro extremo se colocó un volumen igual de solución lixiviada purificada. Este extremo se definió como el lado catódico. Posteriormente se colocó el ánodo de Pb en el lado anódico de la celda y el cátodo de Al en el lado catódico. Se conectó la salida positiva de la fuente eléctrica a un multímetro para medir la corriente aplicada y desde el multímetro se conectó la salida positiva al ánodo de Pb. La salida negativa de la fuente se conectó al cátodo de Al. Se probaron varias densidades de corriente en un rango de 725 a 2000 A/m^2, obteniéndose la mayor recuperación de Zn a la densidad de corriente de 725 A/m^2, siendo esos resultados los que se compararon en este estudio. Un esquema de la celda y la configuración eléctrica se muestra en la Fig. 2.

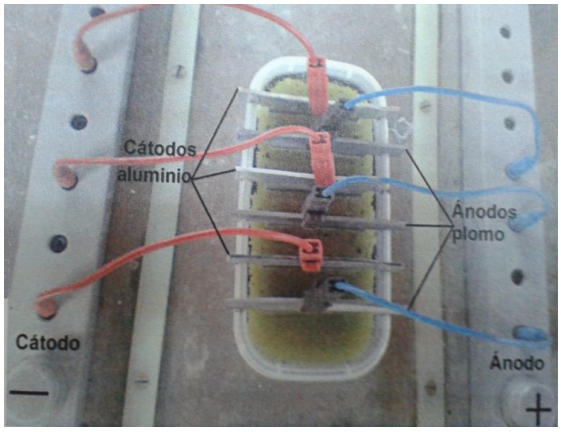


Figura 1. Celda electrolítica usada con la solución obtenida de la lixiviación con H_2SO_4

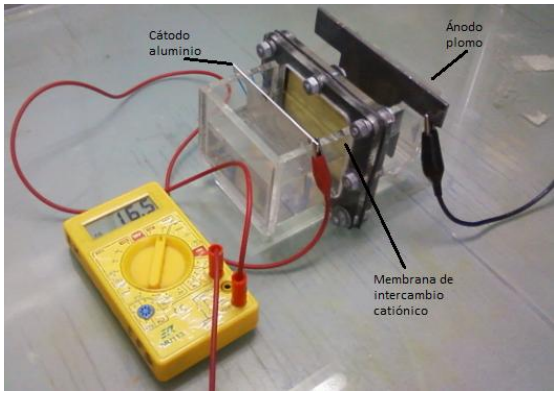


Figura 2. Celda bi-electrolítica usada con la solución obtenida de la lixiviación con HCl

3. ANÁLISIS

3.1 Cinética de lixiviación

En esta investigación se puso especial atención a los resultados obtenidos de la recuperación de Zn mediante lixiviación con H_2SO_4 presentados por [6], los presentados por [11] para el caso de la lixiviación con HCl y los resultados de los procesos de purificación y posterior recuperación de Zn mediante electrodeposición electrolítica y bi-electrolítica respectivamente. El porqué de comparar estos dos agentes lixiviantes se debe a que con otros agentes lixiviantes como por ejemplo el $C_4H_6O_6$, $C_2H_4O_2$ y NaCN, se logran recuperaciones por encima del 60% únicamente trabajando con 1 % de sólidos tal como se puede ver en las Fig. 3 y Fig. 4 [12].

Otro motivo para comparar estos agentes lixiviantes es que la mayoría de empresas siderúrgicas también cuentan con plantas para tratamiento de superficies metálicas que incluyen procesos de galvanizado o cromado y por lo tanto disponen de H_2SO_4 y HCl, los cuales son usados para limpiar las superficies metálicas a tratar.

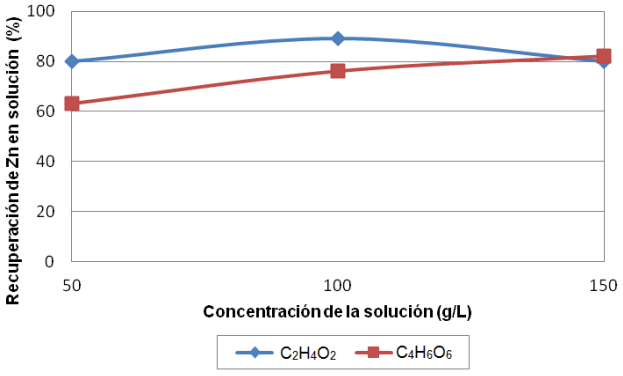


Figura 3. Recuperación de Zn mediante lixiviación con $C_4H_6O_6$, $C_2H_4O_2$ y 1 % de sólidos [6]

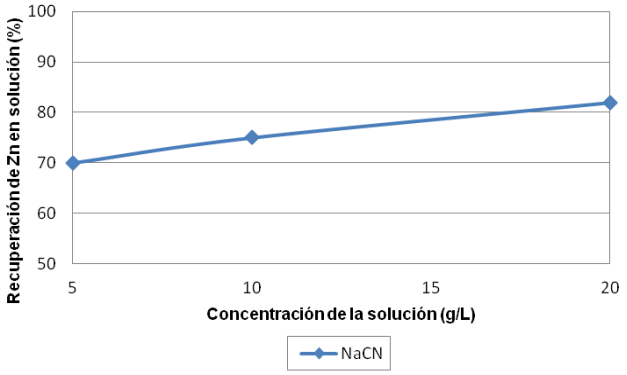


Figura 4. Recuperación de Zn mediante lixiviación con NaCN y 1 % de sólidos [6]

En la Fig. 5 se observa que la lixiviación con 50 g/L de H_2SO_4 recupera mayor cantidad de Zn que la lixiviación con HCl. Esto puede deberse en parte a que se trabajó con H_2SO_4 y HCl grado técnico, pero éste último contiene más impurezas, propiciando mayor cantidad de reacciones entre las impurezas y los polvos de acería. Se analizó el contenido de Zn y Fe para ambos ácidos y se determinó que el H_2SO_4 contiene 4,4 mg/L de Zn y 8,8 mg/L de Fe mientras que el HCl contiene 232 mg/L de Zn y 254,5 mg/L de Fe. Para el cálculo de la recuperación de Zn se resto el contenido de Zn proveniente del ácido usado.

Por otra parte, la lixiviación llevada a cabo con una concentración de ácido de 100 g/L presento resultados similares tanto para el H_2SO_4 como para el HCl tal como se muestra en la Fig. 6, presentando una única diferencia en el tiempo que al HCl le toma alcanzar una recuperación prácticamente constante (56 %) que se da en 1,5 h, mientras que con H_2SO_4 la tendencia asintótica de la recuperación se alcanza en 0,5 h. Esto se presenta porque como ya se explicó antes, la solución de H_2SO_4 presenta menos impurezas que la solución de HCl, logrando así que el ácido se enfoque principalmente en la reacción con el Zn presente en los polvos de acería.

Como se puede observar en la Fig. 7 la lixiviación con 150 g/L de H_2SO_4 alcanzó su máxima recuperación de Zn en 8 h de operación siendo de 75,6 %. La recuperación de Zn más alta alcanzada con HCl como agente lixiviante fue de 70,9 % en 2 h de operación. A partir de las 8 h de operación para el caso del H_2SO_4 la recuperación de Zn no aumento significativamente, y puesto a que en ambos casos se mantuvo constante la concentración de ácido, la razón de el descenso en la recuperación de Zn con HCl a partir de las 2 h de operación se debe a que la solución se encuentra saturada de dicho metal y comienza a precipitar. Esto no ocurre con la solución de H_2SO_4 puesto que como ya se mencionó antes la concentración de Zn en el HCl es mucho mayor que en el H_2SO_4.

Sin embargo, la recuperación alcanzada mediante lixiviación con HCl (70,9 %) en 2 h es cercana a la alcanzada con H_2SO_4 (75,6%) en 8 h por lo que decidir cuál de los dos ácidos es el agente lixiviante adecuado se vendría a definir por aspectos económicos como el consumo de energía, el costo de la membrana de intercambio catiónico en el caso de lixiviar con HCl, el beneficio que representa el regenerar HCl en el proceso de electrodeposición, etc.

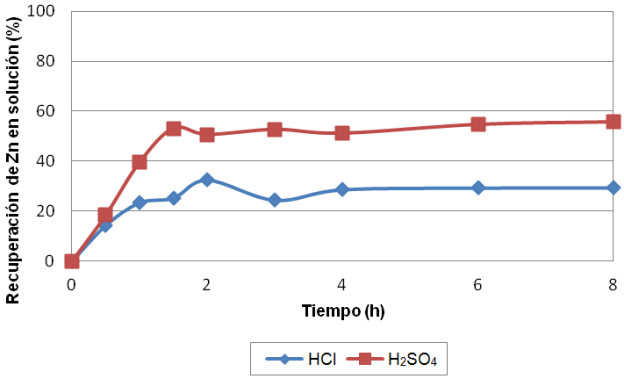


Figura 5. Recuperación de Zn mediante lixiviación con 50 g/L de HCl, H_2SO_4 y 30 % de sólidos [6] y[10]

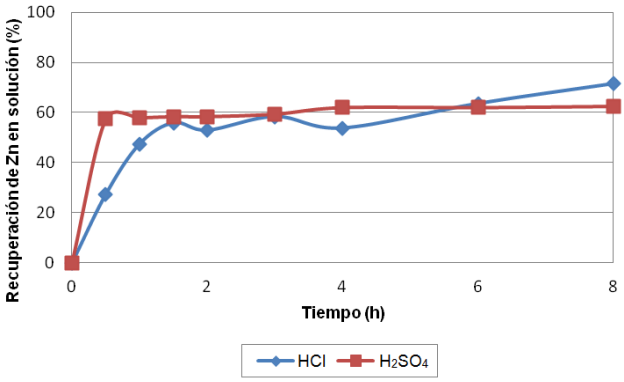


Figura 6. Recuperación de Zn mediante lixiviación con 100 g/L de HCl, H_2SO_4 y 30 % de sólidos [6] y[10]

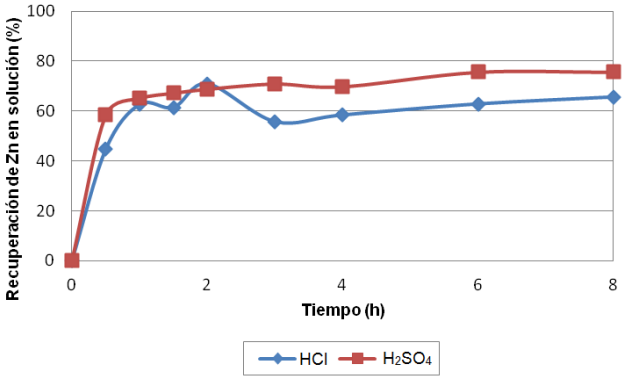


Figura 7. Recuperación de Zn mediante lixiviación con 150 g/L de HCl, H_2SO_4 y 30 % de sólidos [6] y[10]

Pese a que a primera vista la recuperación de Zn a partir de polvos de acería luce más prometedora con H_2SO_4, también hay que comparar los procesos posteriores para la obtención de Zn metálico como es el caso de procesos de purificación de la solución lixiviada y principalmente el proceso de electrodeposición que para cada agente lixiviante tiene una técnica diferente debido a la naturaleza de las soluciones lixiviadas

3.2 Purificación de la solución lixiviada

En la solución obtenida de la lixiviación con H_2SO_4 únicamente se eliminó Cd y se logro reducir su concentración en 99,5 %. En este caso no se eliminó Pb y Fe pues según se observó en ese estudio, no se evidenció la necesidad de hacerlo sino hasta después de llevar a cabo los ensayos de electrodeposición y analizar los depósitos catódicos que se obtuvieron pues éstos presentaron contaminación de Fe y Pb.

En la solución obtenida del proceso con HCl en primer lugar se redujo el contenido de Fe mediante incremento de pH, alcanzando una eliminación de 99,9%. Después se cementó con polvo de Zn y se alcanzaron eliminaciones de Cd y Pb de 99,1% y 99,4% respectivamente.

3.3 Electrodeposición

Existe una gran diferencia entre los procesos de electrodeposición para ambas soluciones. En el caso de la solución proveniente de la lixiviación con H_2SO_4, fue necesario aumentar el pH de la misma hasta valores de pH entre 4 y 5 previo a la electrodeposición mediante la adición de NaOH, debido a que el pH de la misma se encontró entre 0 y 1. Se agregaron 23 g/L de NaOH. Al llevar a cabo la electrodeposición con la solución al pH inicial entre 0 y 1, el Zn depositado sobre la superficie del cátodo se disolvía nuevamente afectando la recuperación de metal. Al elevar el pH disminuyó la redisolución del Zn y aumentó la recuperación del mismo. Los depósitos catódicos obtenidos se analizaron mediante un microanalizador de fluorescencia de rayos X en un microscopio electrónico de barrido (MEB) con software EDX y se determinó que los depósitos están compuestos por 53,0 % Zn, 29,5 % O, 8,5 % Pb, 3,4 % Fe y 5,5 % Na. A partir de la concentración de Zn en los depósitos se calculó que la recuperación de Zn mediante electrodeposición fue de 50,6 % partiendo de una solución con una concentración de Zn de 72500 mg/L. Un esquema de la celda electrolítica y sus reacciones se muestra en la Fig, 8.

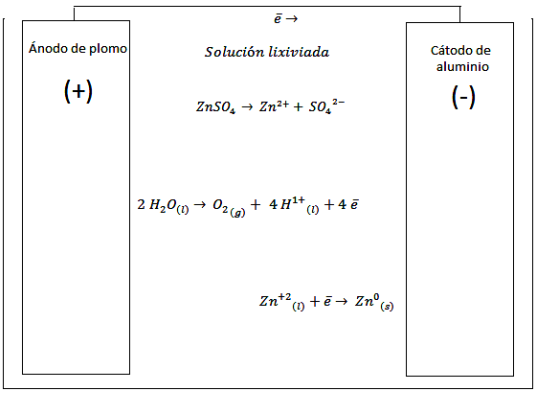


Figura 8. Esquema de celda electrolítica usada con la solución obtenida de la lixiviación con H_2SO_4 y sus respectivas reacciones [6]

En el caso de la solución proveniente de la lixiviación con HCl, el pH inicial fue de entre 4 y 5 debido a que en el proceso de purificación se incrementó el pH mediante la adición de NaOH y polvo de acería. Sin embargo debido a la naturaleza del proceso de electrodeposición bielectrolítico usado en éste caso, el pH de la solución descendió abruptamente al cerrar el circuito eléctrico de la celda alcanzando valores de pH < 1. Esto debido a que sobre la superficie del ánodo se produjo la hidrólisis del agua de la solución 1 M de H_2SO_4, produciendo iones H^{1+}, que al ser atraídos por el campo magnético generado por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, viajaron a través de la membrana de intercambio catiónico hacia el lado catódico, difundiéndose a la solución lixiviada, aumentando así la concentración de H^{1+} y por lo tanto aumentado el potencial hidrogeno hasta pH < 1. Sin embargo, pese al descenso de pH y al contrario que en el proceso de electrodeposición con la solución de H_2SO_4 se obtuvo una importante recuperación de Zn. Los depósitos obtenidos se analizaron con la misma técnica descrita anteriormente para los depósitos obtenidos con el otro agente lixiviante. Se determinó que dichos depósitos están compuestos de 66,1% Zn, 12,3% O, 5,7 % Cl, 5,7 % Na y 1,3 % Fe. La solución usada en este proceso tuvo una concentración inicial de Zn de 76000 mg/L por lo que la recuperación de Zn alcanzó el 44,3 %.

Otro aspecto importante en el proceso llevado a cabo en la celda bi-electrolítica es que después de que se electrodepositó el Zn y debido a la transferencia de iones H^{1+} de la solución 1 M de H_2SO_4 hacia la solución lixiviada, dichos iones reaccionaron con el ión Cl^{1-} libre en solución formando HCl regenerando parte del ácido y se alcanzó una solución con un pH < 1 y una concentración de cloruros de 58694 mg/L. En la Fig. 9 se muestra un esquema de la celda bi-electrolítica y sus respectivas reacciones.

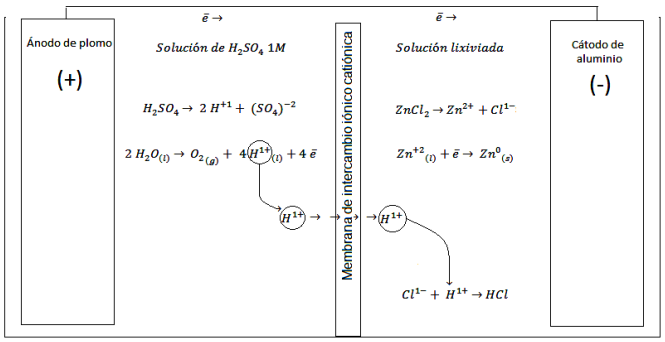


Figura 9. Esquema de celda bi-electrolítica usada con la solución obtenida de la lixiviación con HCl y sus respectivas reacciones [10]

4. CONCLUSIONES

La máxima recuperación de Zn obtenida mediante lixiviación con HCl alcanzó 70,9 % en 2 h, mientras que con H_2SO_4 fue de 75,6 % en 8 h. La solución obtenida con HCl como lixiviante se satura de Zn a partir de las 2 h de operación, ocasionando la precipitación del mismo debido a la alta concentración de Zn en el ácido usado.

La purificación de la solución lixiviada alcanzó eliminaciones de alrededor de 99 % para Cd en el caso de la solución de H_2SO_4 y para el Cd, Pb y Fe en el caso de la solución proveniente de la lixiviación con HCl.

La recuperación de Zn mediante electrodeposición a partir de la solución obtenida de la lixiviación con H_2SO_4 fue de 50,6 %. En la electrodeposición de Zn de la solución que se obtuvo a partir de la lixiviación con HCl se recuperó 44,3 % de Zn.

Los depósitos obtenidos de la solución de H_2SO_4 presentaron contaminación de Pb y Fe de 8,5 % y 3,4 % respectivamente, mientras que los depósitos obtenidos de la solución con HCl presentaron un contenido de Fe de 1,3 %, por lo que es necesario realizar un proceso de eliminación de Fe como el incremento de pH usado en el caso de la solución de HCl y además tomar en cuenta el contenido de Pb en la solución para calcular la cantidad necesaria de polvo de Zn adicional para no solo eliminar Cd sino también Pb mediante cementación., y así lograr un depósito catódico más puro ya que pese a que en la celda bi-electrolítica se recupero menor cantidad de Zn, el depósito obtenido presentó mayor concentración de Zn y menor cantidad de impurezas metálicas respecto al depósito obtenido en la celda electrolítica común usada con la solución de H_2SO_4.

Usando una celda bielectrolítica se logra evitar la formación de gas Cl^{1-}, mientras se permite la electrodeposición de Zn a partir de una solución de HCl.

Existe una pequeña ventaja entre la lixiviación con HCl sobre la lixiviación con H_2SO_4 en cuanto al tiempo de recuperación de Zn. Sin embargo el llevar a cabo el proceso de electrodeposición en una celda bielectrolítica implica mayores costos por la necesidad de una solución anódica como es el caso de la solución de H_2SO_4 1 M usada en este estudio, además del costo de la membrana impermeable de intercambio catiónico y la energía eléctrica necesaria para vencer la resistencia de la membrana y la resistencia de las capas que se forman sobre la superficie de la misma. Sin embargo el beneficio de obtener una solución de HCl regenerada del proceso de electrólisis deja la puerta abierta para estudios adicionales.

Ya que los ensayos de lixiviación se llevaron a cabo con HCl grado técnico, la posibilidad de usar este tipo de ácido a escala industrial, sumado al hecho de que en la mayoría de industrias acereras también se cuenta con plantas de galvanizado que trabajan con HCl y por lo tanto disponen de HCl reciclado o regenerado, presenta una opción atractiva desde el punto de vista del reciclaje.

REFERENCIAS

[1] J. Da Silva y F. Brehm. (2006). Characterization Study of Electric Arc Furnace Dust Phases. *Materials Research*. [Online]. *9(1)*, pp. 41. Disponible: http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/20331 /000592671.pdf?sequence= 1

[2] Land disposal restrictions for electric arc furnace dust (K061), EPA, 1991.

[3] M. Pellizon y S. Ouki. (2008). Cement-Based Stabilisation/Solidification of Electric Arc Furnace Dust. Presentado en 1st International Conference of Hazardous Waste Management. [Online]. Disponible: http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub .aspx?aa=13100

[4] E. Chirila y C. Ionescu. (2011). Characterization of electric arc furnace dust. Presentado en ModTech 2011: New face of T.M.C.R. [Online]. Disponible: http://imtuoradea.ro/auo.fmte/files-2011-v2/TCM/Chirila %20Elena%20L1.pdf

[5] M. Jha, V. Kumar y R. Singh. (2001). Review of hydrometallurgical recovery of Zn from industrial wastes. *Resources, conservation and recycling, 33(1)*, pp. 1-22.

[6] C. Espinoza, E. de la Torre y A. Guevara. (2012). Recuperación de Zn a partir de polvos de acería. Presentado en Hydroprocess 2013.

[7] T. Havlik, B. Friedrich y S. Stopic. (2004). Pressure leaching of EAF Dust with sulphuric acid. *World of Metallurgy, 57(2)*, pp. 113-120.

[8] D. Xia y C. Pickles. (2000). Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust. *Minerals Engineering, 13(1)*, pp. 79-94.

[9] C. Núñez y J. Viñals. (1984). Kinetics of leaching of Zn ferrite in aqueous hydrochloric acid solutions. *Metall. Trans., 15B(6)*, pp. 221-228.

[10] J. Ricaurte y E. de la torre. (2013). Zinc recovery from electric-arc furnace dust by hydrochloric leaching and bi-electrolyte electrolysis. Presentado en Hydroprocess 2013.

[11] D. Baik y D. Fray. (2000). Recovery of Zn from electric-arc furnace dust by leaching with aqueous hydrochloric acid, plating of Zn and regeneration of electrolyte. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. [Online]. *109(3)*, pp. 121-128. Disponible: http://www.ingentaconnect.com/content/maney/mpem/2000 /000001 09/00000003/art00002

[12] R. Sinclair. (2005). *The extractive metallurgy of Zn*, 1ra ed., vol. 13 Melbourne: Spectrum Series, 2005, pp. 93-97.

Optimización del desempeño funcional de los sacos de polipropileno mediante el diseño experimental de Taguchi

Salvatore R.

Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Mecánica, Quito, Ecuador
e-mail: salvatore7reina@gmail.com

Resumen: *La metodología six sigma es una herramientade desarrollo para las empresas que desean ser competitivas con relación a sus similares, por lo que dicho desarrollo se fundamenta en encontrar un modelo de mejora continua cuantitativo, utilizando diseño de experimentos de Taguchi. En la planta de extrusión de sacos de polipropileno se detectó que las características de proceso (CTX) que impactan en la fabricación de sacos de polipropileno son la temperatura del horno, el porcentaje de carbonato y la relación de velocidades de la extrusora. Las características de los sacos de polipropileno (CTY) que determinan el desempeño funcional durante su tiempo de servicio están determinadas por la tenacidad, el porcentaje de elongación del hilo y el título del hilo. La optimización del desempeño funcional de los sacos de polipropileno es el mejoramiento de las características críticas del proceso de acuerdo a las condiciones reales de operación. A estas condiciones se procede a efectuar interacciones entre las características del proceso (CTX) para obtener un proceso robusto o menos susceptible a las variaciones críticas del saco (CTY) durante su fabricación y tiempo de servicio.*

Palabras clave:*Diseño experimental de Taguchi, sacos de polipropileno, extrusora, six sigma, optimización desempeño funcional, diseño robusto, características críticas del proceso.*

Abstract:*The Six Sigma methodology is a development tool for companies that want to be competitive in relation to their peers, so that development is based on finding a quantitative model of continuous improvement using Taguchi design of experiments. Extrusion plant in polypropylene bags was found that the processing characteristics (CTX) impacting manufacturing polypropylene bags were the oven temperature, the percentage of carbonate and the speed ratio of the extruder. The characteristics of polypropylene bags (CTY) that determine the functional performance during their service are determined by the tenacity, the percent elongation of the thread and the thread title. The functional performance optimization polypropylene bags is the improvement of the critical features of the process according to the actual operating conditions. In these conditions proceeds to interactions between the process characteristics (CTX) for a robust and less susceptible to critical variations sack (CTY) during manufacture and service time.*

Keywords: *Taguchi experimental design, polypropylene bags, extruder, sixsigma, functional performance optimization, robust design, critical process characteristics.*

1. INTRODUCCION

Las industrias de empaques plásticos en el país, buscan optimizar sus procesos para mejorarlos con programas de disminución de costos y racionalización del gasto, es decir buscar la cuenta que tiene el mayor valor en su sistema contable, se procede hacer un análisis de Pareto 80-20 y se buscan las causas de ese impacto en sus costos de producción. Tradicionalmente se busca en el proceso esas oportunidades de mejora sin considerar el análisis experimental de las variables que impactan al cliente lo que ocasiona los reclamos y devoluciones de los sacos de polipropileno. El optimizar el desempeño funcional, significa obtener un saco robusto volviéndole mínimamente sensible a los factores que causan variabilidad en la fabricación y en el uso. Con la utilización del diseño experimental de Taguchi se optimizará las características funcionales título del hilo, tenacidad y elongación de los sacos de polipropileno. Al realizar la optimización mediante el software estadístico minitab 16 se encontrará los niveles en los que se calibrará la extrusora respecto al porcentaje de carbonato, temperatura del horno y relación de velocidades.

1.1 Diseño de experimentos de Taguchi

En casi todos los ámbitos de la investigación se efectúan diseños de experimentos, en las que se hacen cambios deliberados de las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las causas de los efectosa obtenerse en la respuesta de salida y efectuar análisis de los datos resultantes que derivan en conclusiones para tomar decisiones. El diseño de experimentos es fundamental en el campo de la ingeniería para el desarrollo de nuevos productos, diseño de procesos y en el área de la mejora continua. Por lo que es necesario desarrollar un producto o proceso que se vea afectado en lo más mínimo por fuentes de variabilidad externa es decir un

diseño robusto. En la industria manufacturera es necesario tomar acciones correctivas inmediatas para la solución de problemas en una línea de producción, en una célula de trabajo con la finalidad de optimizar el desempeño funcional del proceso o del producto, por lo que se recurre al diseño experimental de Taguchi [6].

1.2 Matriz ortogonal

La base para el diseño de un experimento utilizando la metodología de Taguchi es la matriz ortogonal o arreglo ortogonal. A pesar de varios tipos de diseños clásicos como él factorial y el fraccionario, la matriz ortogonal se ha asociado tradicionalmente con las técnicas de experimentación de Taguchi. Dicha técnica de experimentación se utilizará no solo por su tradición, sino también porque la matriz ortogonal es eficiente ya que con la obtención de una cantidad relativamente pequeña de datos se pueden obtener conclusiones significativas y verificables. Además los diseños de experimentos que utilizan matrices ortogonales son básicamente simples de entender y sus directrices son fáciles de seguir [2].

Matriz Ortogonal $L_8(2^7)$

Número	A	B	C	D	E	F	G	Resultados
	1	2	3	4	5	6	7	
1	1	1	1	1	1	1	1	y_1
2	1	1	1	2	2	2	2	y_2
3	1	2	2	1	1	2	2	y_3
4	1	2	2	2	2	1	1	y_4
5	2	1	2	1	2	1	2	y_5
6	2	1	2	2	1	2	1	y_6
7	2	2	1	1	2	2	1	y_7
8	2	2	1	2	1	1	2	y_8

Figura 1. Matriz ortogonal L_8

Para explicar la matriz ortogonal es necesario entender lo que es ortogonalidad que significa estar equilibrado y no mixto, en el contexto de las matrices de experimentación ortogonal significa estadísticamente independientes, el número de niveles de un factor es igual al número de niveles de la otra columna o factor es decir, que cada nivel en una columna se reproducirá el mismo número de veces para mantener el equilibrio del experimento como lo que se muestra en la Fig. 1 [2].

Los diseños experimentales de Taguchi, están basados en arreglos ortogonales, normalmente se identifican con un nombre como L_8, que indica un arreglo con ocho corridas entre sus propiedades se destaca que es un modelo de datos de efectos fijos, es un diseño fraccionado necesario para obtener resultados en la brevedad posible. Los diseños experimentales clásicos también están basados en arreglos ortogonales, pero se identifican con un exponente para indicar el número de variables, así un diseño clásico 2^3 también tiene ocho corridas. Para entender adecuadamente la matriz ortogonal es necesario estandarizar su nomenclatura para poder definir a cada matriz ortogonal o su respectivo arreglo. Cada matriz puede ser definida de la forma $L_A(B^c)$, L representa la matriz según Taguchi, A representa el número de corridas experimentales o combinación de factores que puede conducirse en el experimento, B representa el número de niveles entre cada columna y C representa el número de columnas para el diseño experimental [2].

$$F_{(+)} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \bar{y}_i}{n} \qquad (1)$$

$$\bar{y}F_{(-)} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \bar{y}_i}{n} \qquad (2)$$

$$\Delta_F = \left|\bar{y}F_{(+)} - \bar{y}F_{(-)}\right| \qquad (3)$$

El promedio de los efectos de los factores en el nivel alto $\bar{y}F_{(+)}$ y bajo $\bar{y}F_{(-)}$ se obtienen de las ecuaciones (1) y (2). El delta Δ_F de la ecuación (3), indica la diferencia de los promedios del factor en el nivel alto y bajo.

1.3 Índices señal de ruido

Al medir la característica de calidad que interesa, se puede evaluar la media y variabilidad. La media se puede evaluar directamente con una lectura o el promedio si son varias lecturas. Para medir la variabilidad de una característica de calidad, se requiere de varias lecturas, seutiliza el rango y la varianza las medidas de mayor frecuencia. La ingeniería robusta utiliza una expresión matemática que involucra la media y la varianza, la que ayuda a la toma de decisiones con respecto a las características de proceso para obtener un diseño robusto. La expresión se denomina, índice señal ruido o SN.

$$SN = -10\log\left|\frac{1}{n}\frac{(S_m - V_e}{V_e}\right| \qquad (4)[2]$$

$$S_m = \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2 \qquad (5)[2]$$

$$V_e = \frac{1}{n-1}\left(\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - S_m\right) \qquad (6)[2]$$

Para calcular el índice señal de ruido se debe considerar el tipo de característica de proceso o producto a controlar y optimizar. El índice se diseñó de tal manera que productos más robustos tengan un mayor valor del índice SN, cuando el caso nominal es mejor se obtiene de la ecuación (4).

$$SN = -10log\left|\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i^2\right| \qquad (7)[2]$$

Maximizar la relación SN equivale a minimizar la función de pérdida, es decir el caso menor es el mejor ecuación (7).

$$SN = -10log\left|\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{y_i^2}\right| \qquad (8)[2]$$

En el caso mayor es mejor, la cantidad funciona de una manera similar al caso anterior, pero con el inverso. Maximizar una cantidad es equivalente a minimizar la función de pérdida ecuación (8).

1.4 Modelo de datos de efectos fijos

Los factores a los que se va a evaluar se mantendrán fijos durante la experimentación los literales a, b y c son los factores del experimento.

$$y_{ijkl} = \mu_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \begin{cases} i = 1,2,3,\dots,a \\ j = 1,2,3,\dots,b \\ k = 1,2,3,\dots,c \\ l = 1,2,3,\dots,n \end{cases} \quad (9)$$

La distribución de los datos para el diseño de tres factores y número de réplicas $n \geq 2$ se encuentran representados por el modelo (9) [4].

Donde y_{ijkl} es la observación de la característica del producto (CTY), μ_{ijk} es la media de la respuesta para el nivel de cada factor y ε_{ijkl} el error aleatorio del modelo.

$$\mu_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} \quad (10)$$ [4].

La media global de los datos μ con sus efectos $\tau_i + \beta_j + \gamma_k$ y las interacciones de los factores $(\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk}$ se encuentran determinados en la ecuación (10). Se supone que los factores son fijos, y los efectos de los factores se definen como las desviaciones de la media global, por lo que $\sum_{i=1}^{a} \tau_i = 0$, $\sum_{j=1}^{b} \beta_j = 0$ y $\sum_{k=1}^{c} \gamma_k = 0$. De forma similar las interacciones de los efectos de los factores se mantienen fijas, $(\tau\beta)_{ij}, (\tau\gamma)_{ik}, (\beta\gamma)_{jk}$ y $(\tau\beta\gamma)_{ijk} = 0$ [4].

$$y_{ijkl} = \mu + \varepsilon_{ijkl} \quad (11)$$

El modelo general de la media global de datos con efectos fijos y su error aleatorio se representan en la ecuación (11).

1.5 Análisis de variabilidad (ANOVA)

$$SS_T = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{c}\sum_{l=1}^{n} y_{ijkl}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} \quad (12)[4]$$

Para el análisis de variabilidad se considera la suma de los cuadrados totales como se indica en la ecuación (12).

$$SS_A = \frac{1}{bcn}\sum_{i=1}^{a} y_{i...}^2 - \frac{y_{...}^2}{abcn} \quad (13)[4]$$

$$SS_B = \frac{1}{acn}\sum_{j=1}^{b} y_{.j..}^2 - \frac{y_{...}^2}{abcn} \quad (14)[4]$$

$$SS_C = \frac{1}{abn}\sum_{k=1}^{c} y_{..k.}^2 - \frac{y_{...}^2}{abcn} \quad (15)[4]$$

La suma de cuadrados de los efectos principales SS_A, SS_B y SS_C se encuentran a partir de los totales de los factores A ($y_{i....}$), B ($y_{.j..}$) y C (($y_{..k.}$), en las ecuaciones (13), (14) y (15).

$$SS_{AB} = \frac{1}{cn}\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b} y_{ij..}^2 - \frac{y_{...}^2}{abcn} - SS_A - SS_B$$

$$SS_{AB} = SS_{Subtotales\ (AB)} - SS_A - SS_B \quad (16)[4]$$

$$SS_{AC} = \frac{1}{bn}\sum_{i=1}^{a}\sum_{k=1}^{c} y_{i.k.}^2 - \frac{y_{...}^2}{abcn} - SS_A - SS_C$$

$$SS_{AC} = SS_{Subtotales\ (AC)} - SS_A - SS_C \quad (17)[4]$$

$$SS_{BC} = \frac{1}{an}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{c} y_{.jk.}^2 - \frac{y_{...}^2}{abcn} - SS_B - SS_C$$

$$SS_{BC} = SS_{Subtotales\ (BC)} - SS_B - SS_C \quad (18)[4]$$

Para calcular la suma de los cuadrados de las interacciones de dos factores, se necesitan los totales de las celdas AxB, AxC y BxC, la suma de los cuadrados se encuentran por SS_{AB},SS_{BC}, ecuación (16), (17) y (18).

$$SS_{ABC} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{c}\sum_{l=1}^{n} y_{ijkl}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC}$$

$$SS_{ABC} = SS_{Subtotales\ (ABC)} - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC} \quad (19)[4]$$

$$SS_e = SS_T - SS_{(ABC)} \quad (20)[4]$$

La suma de cuadrados de la interacción de los tres factores se calcula a partir de los totales de las celdas y_{ijkl} ecuación (19). La suma de los cuadrados del error con le ecuación (20).

Tabla1. Análisis de variabilidad, ANOVA

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0
A	SS_A	a-1	MS_A	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_E}$
B	SS_B	b-1	MS_B	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$
C	SS_C	c-1	MS_C	$F_0 = \frac{MS_C}{MS_E}$
AB	SS_{AB}	(a-1)(b-1)	MS_{AB}	$F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
AC	SS_{AC}	(a-1)(c-1)	MS_{AC}	$F_0 = \frac{MS_{AC}}{MS_E}$
BC	SS_{BC}	(b-1)(c-1)	MS_{BC}	$F_0 = \frac{MS_{BC}}{MS_E}$
ABC	SS_{ABC}	(a-1)(b-1)(c-1)	MS_{ABC}	$F_0 = \frac{MS_{ABC}}{MS_E}$
Error Total	SS_E SS_T	abc(n-1) abcn-1	MS_E	

Se observa el conjunto de los datos para encontrar la variabilidad del diseño experimental, Tabla 1.

1.6 Fase I metodología Six Sigma (CT flowdown)

Inspirado en la metodología QFD (despliegue de la función de calidad), el CT flowdown (despliegue simplificado de las características críticas para la satisfacción del cliente), asociándolas a parámetros clave de un determinado producto y sus respectivos procesos. El CT flowdown puede ser usado en la fase "define" para identificar proyectos de mejoramiento six sigma, comenzando con la definición de un determinado proceso/servicio como tema de mejoramiento. La matriz de despliegue consta de las CTS (características críticas de satisfacción), son el subconjunto de requisitos o atributos vitales para que el cliente se quede completamente satisfecho con un determinado producto o servicio. Las CTY (características críticas del producto), son el subconjunto de elementos y parámetros del producto que afectan de manera significativa las CTS aplicables al mismo. Las CTX (características críticas del proceso), es el subconjunto de elementos y parámetros del proceso que afectan de manera significativa las CTY aplicables al mismo. En los primeros niveles de despliegue del árbol, las CTX se refieren solo a la estructura de procesos, subprocesos y operaciones relevantes para las CTY [5].

2. MATERIALES Y METODOLOGIA

2.1 Materiales

2.1.1 Polipropileno y carbonato

Se utilizó polipropileno 03H82 con sus propiedades físicas el cual es un polipropileno de procesamiento uniforme, buen color y estable durante el proceso, bajo arrastre de agua, excelente estabilidad del material reprocesado, Este es un grado recomendado por el fabricante para diversas aplicaciones tanto de extrusión como de moldeo por inyección y carbonato de calcio Comai 707-5PS tiene una concentración de CaCO3 del 75% de elevada opacidad, alta compatibilidad con el polipropileno, de excelente dispersión y baja abrasión, se puede dosificar entre el 2% al 15% basado en el peso del polipropileno comercial con la finalidad de obtener las especificaciones a las que se puede llegar sin que el saco pierda su funcionalidad de acuerdo al sector en el que va a ser utilizado [1].

2.1.2 Extrusora de polipropileno

El proceso de extrusión inicia colocando el polipropileno en una tolva de la que pasa a un cilindro de calefacción y a través del cual se empuja con la ayuda de un tornillo de alimentación. En el extremo opuesto del cilindro de calentamiento, se obliga al material (que se ha calentado y comprimido hasta formar una masa plástica), a pasar a través de una boquilla que da forma a la sección extruida. La extrusora se constituye básicamente de un cilindro hueco donde una o más roscas sin fin, en su interior, transportan el polímero hasta la salida de la boquilla. La tolva, acoplada a la parte trasera del cilindro, almacena y entrega materia prima (resina) y pigmentos, en forma de polvo o pellets a la zona de alimentación de la rosca [3].

2.2 Métodos

2.2.1 Estrategia de optimización

De las cinco fases existentes en la metodología six sigma, se realizó la estrategia de experimentación hasta la aplicación de diseños de experimentos de Taguchi proponiendo una optimización de la misma.

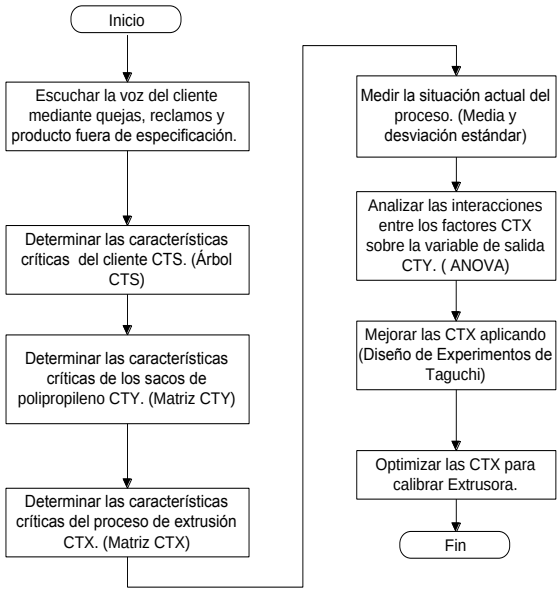


Figura 2. Optimización de la metodología Six Sigma

En la Fig.2, se observa la estrategia a seguir hasta optimizar las CTX en la extrusora de los sacos de polipropileno.

2.2.2 Voz del cliente

La información del cliente se obtuvo de manera reactiva por el sector en el que se efectuaron las ventas de acuerdo a las quejas y reclamos presentados por los mismos.

Tabla 2. Voz del cliente

Mes	Sector	Voz del cliente	Tipo de saco
Enero	Balanceados	Livianos	75gr60cm
Enero	Industriales	Filtra humedad	75gr60cm
		Rotura central y filtra humedad	75gr60cm
Marzo	Abonos	Falla impresión	75gr60cm
Abril	Harinero	Rotura lateral	75gr60cm
Mayo	Industriales	Rotura inferior	75gr60cm
Junio	Industriales	Rotura lateral	75gr60cm
Junio	Molinos	Falla impresión	75gr60cm
		Rotura inferior	75gr60cm
		Rotura lateral	75gr60cm

Por lo tanto, el foco de mejora se debe centrar en los procesos que originen las no conformidades en los sacos que mayor participación tienen en el mercado que son los de 60 cm de ancho, gramaje 75 y que a la vez dan lugar a los reclamos por defectos en rotura, ver tabla 2.

2.2.3 Determinar las características críticas del cliente (CTS)

Se evaluará los requisitos de los clientes para determinar sus CTS.

Tabla 3. Evaluación de los índices CTS

Requisito primario	Requisito secundario	ICC	GNC	Priori
Facilidad de manipulación y almacenaje	Facilidad para transportar con carga de producto	8.9	3	26.7
	Capacidad de mantener su forma dimensional al ser manipulado	8.7	9	78.3
	Facilidad para ser transportado en bandas	8.1	3	24.3
	Facilidad de apilamiento	8.5	3	25.5
Buena protección para conservar producto	Facilidad para conservar higiene	7.9	9	71.1
	Facilidad para resistir a roedores, insectos y bacterias	7.8	9	70.2
	Facilidad para el envasado del producto	7.5	9	67.5
	Excelente resistencia química	7.4	9	66.6
	Facilidad para resistir rasgaduras al estar en contacto con superficies ásperas	7.7	9	69.3
Facilidad para soportar caídas y que no pase el agua	Buena resistencia a la manipulación con producto envasado	8.8	9	79.2
	Facilidad para mantener un dimensionamiento adecuado	8.1	9	72.9
	Facilidad para resistir altas temperaturas	8	9	72
	Facilidad de obstaculizar la filtración de solventes	8.6	9	77.4
Impresión de calidad	Facilidad para ser coloreado	5.1	3	15.3
	Facilidad de realce de marca	5.9	9	53.1
	Facilidad de conservar la tintura en el tiempo	5.7	3	17.1
	Tintas biodegradables	5.5	3	16.5
Menor costo	Mayor durabilidad en el tiempo	6.9	9	62.1
	Facilidad para ser usado nuevamente	6.6	9	59.4
	Facilidad de encontrarse en el mercado	6.7	3	20.1
	Facilidad para ser livianos	6.8	9	61.2

Para la evaluación de los índices en la propuesta de mejora del árbol de las CTS, se diseñó la Tabla 3 para obtener valores de los requisitos primarios hasta los secundarios en conjunto con los técnicos de procesos y calidad para obtener la prioridad en la matriz.

IIC: Índice de importancia para el cliente (5-9).

5: Mínima importancia de requisitos para el cliente.

9: Elevada importancia de requisitos para el cliente.

GNC: Grado de no-conformidad (1, 3,9).

1**:** Bajo grado de no conformidad.

3: Mediano grado de no conformidad.

9: Alto grado de no conformidad.

2.2.4 Matriz CTY y CTX

La matriz CTY, indica la relación entre los requerimientos del cliente y las características en el saco de polipropileno.

Tabla 4. Matriz CTY

		CTS Seleccionadas							
	Prior. CTS	1	2	3	4	5	6	7	
		Buena resistencia a la manipulación	Capacidad de mantener su forma	Facilidad de minimizar la filtración de solventes	Facilidad de resistir altas temperaturas	Facilidad de conservar higiene	Facilidad para ser utilizado nuevamente	Facilidad de realce de marca	**Prior. CTY**
CTY	Elongación	9	9	3	3	3	9	3	138
	Tenacidad	9	9	9	3	1	9	3	146
	Dimensiones adecuadas	9	9	1	1	1	3	9	120
	Peso solicitado	9	9	9	3	3	3	3	120
	Buena impresión	1	1	1	9	1	1	9	116
	Denier	9	9	9	9	9	9	3	210
	Ancho de hilo	9	9	9	1	3	3	3	112

En la Tabla 4, se indica la interacción entre las CTS seleccionadas que afectan a las características de los sacos de polipropileno (CTY). Entre las características críticas CTY seleccionadas se encuentran el denier con un puntaje de 210, luego se encuentra la tenacidad con 146, la elongación con 138, dimensiones adecuadas y peso solicitado con 120 respectivamente, buena impresión 116 y finalmente ancho de hilo 112. Las CTY con mayor puntaje corresponden al proceso de extrusión en el cual se centrarán los esfuerzos de mejora para la satisfacción del cliente. Se van a considerar las tres CTY título del hilo, tenacidad y elongación que son las de mayor puntaje.

Tabla 5. Matriz CTX

		CTY Seleccionadas				
	Prior. CTY		1	2	3	
		Especificaciones	Denier	Tenacidad	Elongación	Prior. CTX
CTX	% Carbonato en la mezcla	10 - 18%	9	9	9	**54**
	Presión del tornillo	MAX 160 bar	1	1	3	12
	Velocidad del tornillo	100 - 180 rpm	3	3	3	18
	Temperatura del tornillo	190 - 280 °C	1	9	9	46
	Temperatura del cabezal	MÁX 280 °C	1	9	9	46
	Temperatura de enfriamiento	20 - 50 °C	3	3	3	18
	Temperatura del horno	150 - 180 °C	3	9	9	**48**
	Relación de velocidad 2do y 3er trío (Contracción)	3-5%	3	9	9	**48**

En la Tabla 5, se indica las características críticas del proceso con los que se va a efectuar la corrida experimental de Taguchi, las cuales son obtenidas mediante la matriz CTX según la metodología del despliegue simplificado de las características críticas. Para efectuar el diseño experimental se considera el % de carbonato en la mezcla, temperatura del horno, contracción que son las características de mayor puntaje.

2.2.5 Factores y niveles para el diseño experimental de Taguchi

Para el diseño experimental de Taguchi, se escogen los factores de la tabla 5 que se obtienen del análisis de la matriz de las características del proceso CTX, se analizará tres factores, cuatro interacciones y cuatro réplicas.

Tabla 6. Factores e interacciones escogidos para el diseño experimental L_8

Características del proceso de sacos de polipropileno (CTX) a experimentar		
Factor	A	% de carbonato en la mezcla
Factor	B	Temperatura del horno
Interacción	AxB	% de carbonato en la mezcla*Temperatura del horno
Factor	C	Contracción
Interacción	AxC	% de carbonato en la mezcla*Contracción
Interacción	BxC	Temperatura del horno*Contracción
Interacción	AxBXC	% de carbonato en la mezcla*Temperatura del horno*Contracción

En la Tabla 6, se indica los factores y las interacciones para el diseño experimental L_8.

3. RESULTADOS

3.1 Creación del diseño L_8

La creación del diseño experimental se lo hace en el software minitab, el cual se encarga de aleatorizar el orden de las corridas que se van a realizar.

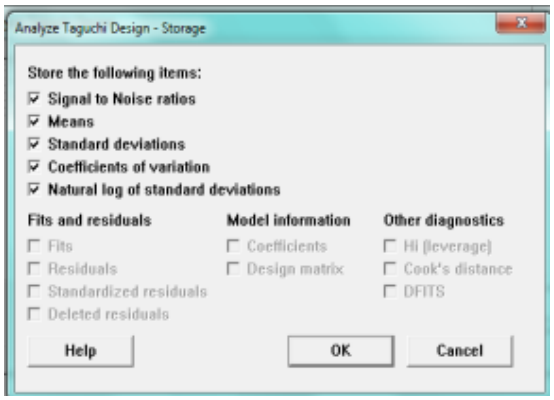


Figura 3.Generación de la señal de ruido y las medias del diseño L_8

En la Fig.3, se indica las opciones para generar los resultados del análisis del diseño experimental de acuerdo al tipo de señal que se escoge que influye sobre la CTY.

Tabla 7. Diseño experimental de Taguchi característica título del hilo

% Carbonato [10-18]%	Temp Horno [150-180] °C	% Carb*Temp Horno	rV2/3 [4,03-5,1]	% Carb*rV 2/3	Temp Horno*rV2/3	% Carb*Temp Horno*rV2/3	R1	R2	R3	R4	SNRA1	LSTD1	STDE1	MEAN1	CV1
1	1	1	1	1	1	1	755	760	751	752	45,422	1,3966	4,0415	754,5	0,0054
1	1	1	2	2	2	2	755	744	740	735	38,832	2,1406	8,5049	743,5	0,0114
1	2	2	1	1	2	2	765	750	780	758	35,552	2,5446	12,738	763,25	0,0167
1	2	2	2	2	1	1	740	721	740	723	36,917	2,3441	10,424	731	0,0143
2	1	2	1	2	1	2	770	748	757	760	38,451	2,2049	9,0692	758,75	0,0120
2	1	2	2	1	2	1	748	740	756	745	40,945	1,9024	6,702	747,25	0,0090
2	2	1	1	2	2	1	780	775	755	756	35,498	2,555	12,871	766,5	0,0168
2	2	1	2	1	1	2	729	748	748	748	37,868	2,2513	9,5	743,25	0,0128

En la Tabla 7, se indica la estructura del diseño experimental de Taguchi con los datos que se ingresan al software representados por las réplicas R1, R2, R3 y R4 para la característica título del hilo. El índice señal de ruido(PSNRA1) es 45,422 que indica en donde la característica denier es menos suceptible a los efectos o variaciones del proceso originando un diseño robusto para esta característica. La media(PMEAN1) de las cuatro réplicas es 754,5 con una desviación estándar(PSTDE1) de 4,0415, aplicando el logaritmo de base 10(PLSTD1) se obtiene 1,3966 y el coeficiente de variación(CV1) 0,0054, que es la variabilidad no explicada como porcentaje de la media.

Tabla 8. Diseño experimental de Taguchi característica tenacidad

% Carbonato [10-18]%	Temp Horno [150-180] °C	% Carb*Temp Horno	rV2/3 [4,03-5,1]	% Carb*rV 2/3	Temp Horno*rV2/3	% Carb*Temp Horno*rV2/3	R1	R2	R3	R4	SNRA2	LSTD2	STDE2	MEAN2	CV2
1	1	1	1	1	1	1	5,3	4,8	4,1	4,9	19,60270	-0,69482	0,499166	4,775	0,104537
1	1	1	2	2	2	2	5	5,3	5,6	5,7	24,64420	-1,15129	0,316228	5,400	0,058561
1	2	2	1	1	2	2	5,6	5,7	5,9	5,9	31,70850	-1,89712	0,150000	5,775	0,025974
1	2	2	2	2	1	1	5,5	5	5,5	5,3	27,05530	-1,44269	0,236291	5,325	0,044374
2	1	2	1	2	1	2	6	6,1	5,8	5,8	31,93120	-1,89712	0,150000	5,925	0,025316
2	1	2	2	1	2	1	4,2	4	4,5	4,5	24,88430	-1,40671	0,244949	4,300	0,056965
2	2	1	1	2	2	1	5,6	5,5	5,3	5,7	30,19670	-1,76736	0,170783	5,525	0,030911
2	2	1	2	1	1	2	5,3	5,5	6	5,7	25,49740	-1,20862	0,298608	5,625	0,053086

En la Tabla 8, se indica la estructura del diseño experimental de Taguchi con los datos que se ingresan al software representados por las réplicas R1, R2, R3 y R4 para la característica tenacidad. El índice señal de ruido(PSNRA2) es 31,9312 que indica en donde la característica tenacidad es menos suceptible a los efectos o variaciones del proceso originando un diseño robusto para esta característica de hilo. La media(PMEAN2) de las cuatro corridas es 5,925 con una desviación estándar(PSTDE2) de 0,15, aplicando el logaritmo de base 10(PLSTD2) se obtiene un valor de -1,89712 y el coeficiente de variación(CV2) es 0,025316, que es la variabilidad no explicada como porcentaje de la media.

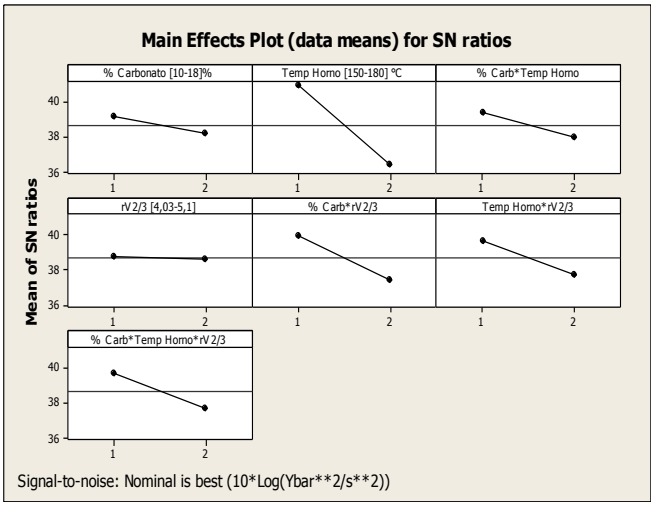
Tabla 9. Diseño experimental de Taguchi característica % elongación

% Carbonato [10-18]%	Temp Horno [150-180] °C	% Carb*Temp Horno	rV2/3 [4,03-5,1]	% Carb*rV 2/3	Temp Horno*rV2/3	% Carb*Temp Horno*rV2/3	R1	R2	R3	R4	SNRA3	LSTD3	STDE3	MEAN3	CV3
1	1	1	1	1	1	1	24,1	24,8	23,7	26,1	27,8278	0,051804	1,05317	24,675	0,0426817
1	1	1	2	2	2	2	23,8	25,1	23,9	24,7	27,7324	-0,463381	0,62915	24,375	0,0258114
1	2	2	1	1	2	2	28,3	25,51	29,7	26,5	28,7428	0,62352	1,86548	27,503	0,0678296
1	2	2	2	2	1	1	28,1	24,9	30,6	25,1	28,5898	0,997747	2,71216	27,175	0,0998036
2	1	2	1	2	1	2	25,4	26,3	24,8	24,9	28,0726	-0,377511	0,68557	25,35	0,027044
2	1	2	2	1	2	1	25,6	26,7	27,2	26,5	28,4586	-0,402971	0,66833	26,5	0,02522
2	2	1	1	2	2	1	25,6	26,6	27,4	26,5	28,4655	-0,305784	0,73655	26,525	0,027768
2	2	1	2	1	1	2	22,6	23	24,9	25,2	27,5475	0,27382	1,31498	23,925	0,0549625

En la Tabla 9, se indica la estructura del diseño experimental de Taguchi con los datos que se ingresan al software Minitab 16, representados por las réplicas R1, R2, R3 y R4 para la característica % elongación. El índice señal de ruido(PSNRA3) es 28,7428 que indica en donde la característica elongación es menos suceptible a los efectos o variaciones del proceso originando un diseño robusto para esta característica de hilo. La media(PMEAN3) de las cuatro réplicas o corridas es 27,5025% con una desviación estándar(PSTDE3) de 1,86548, aplicando el logaritmo de base 10(PLSTD3) se obtiene un valor de 0,62352 y el coeficiente de variación(CV3) es 0,0678296, que es la variabilidad no explicada como porcentaje de la media.

3.2 Diseño por señal de ruido (SN)

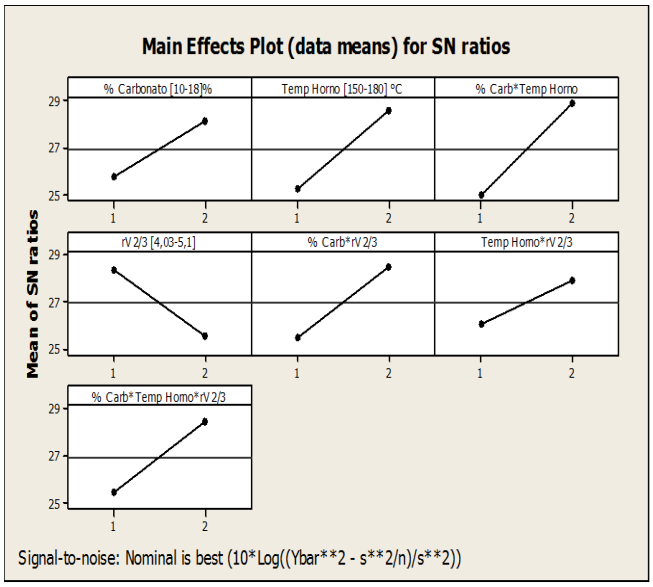
Tabla 10. Efectos principales para señal de ruido, título del hilo



En la Tabla 10, la temperatura del horno es la característica que produce la mayor variabilidad se ajusta en su nivel (1) a 150 °C, % de carbonato en el nivel (1) a 10% y relación

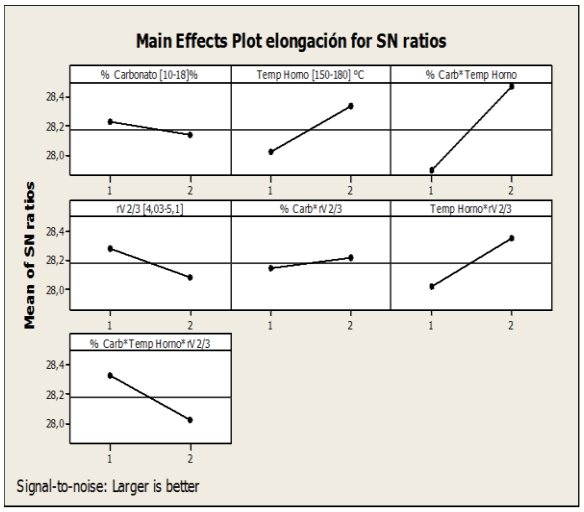
de velocidades de los cilindros dos respecto al tres en su nivel (1).

Tabla 11.Efectos principales para señal de ruido,tenacidad



En la Tabla 11, se indica que la temperatura del horno ocasiona la variabilidad de mayor impacto en la tenacidad, por lo que se la debe ajustar en el nivel (2) a 180 °C. El porcentaje de carbonato se le ajustará en el nivel (2) en 18% y la relación de velocidades del cilindro dos y tres en el nivel (1) a 4,03.

Tabla 12. Efectos principales para señal de ruido, % elongación



Por otro lado en la Tabla 12, la característica que origina la variabilidad del proceso es la temperatura del horno por tal motivo se debe diseñar para hacerlo robusto en (2) a 180 °C, el % carbonato en (1) al 10%, y la relación de velocidades de los cilindros dos respecto al tres en (1) a 4,03.

3.3 Parámetros óptimos de calibración

Una vez que se han identificado las CTX que originan la variabilidad en las CTY se procede a optimizar los niveles en los que se debe calibrar la extrusora en lo que respecta al % de carbonato, temperatura del horno y relación de velocidades de los cilindros dos respecto al tres. Se utiliza Minitab 16 para optimizar las variables.

Tabla 13. Diseño robusto para las tres características de los sacos (CTY)

DISEÑO ROBUSTO CON MINITAB 16

S/N Ratio	Mean	StDev	Log (StDev)
40,9452	747,25	6,70199	1,9024
24,8843	4,3	0,244949	-1,40671
28,4586	26,5	0,668331	-0,402971

Factor levels for predictions

% Carbonato [10-18]%	Temperatura horno [150-	%Carb*Tem horno	rvelocidades [4,03-5,1]	%Carb*rveloc	Temp horno*rveloc	Temp horno*%Carb*%
2	1	2	2	1	2	1

La aplicación de la metodología de diseño de experimentos de Taguchi, hace posible encontrar los óptimos de proceso para proceder a calibrar la extrusora en el nivel (2) en porcentaje de carbonato de calcio (18%), en el nivel (1) la calibración de la temperatura del horno (150°C) y en el nivel (2) la relación de velocidades de los cilindros dos respecto al tres (5,1). Con la propuesta de calibración se puede obtener el título de hilo de 750 denier ± 3%, una tenacidad esperada de 4,3 gr/denier y una elongación esperada de 26,5%. Con lo que se lograría un saco de polipropileno robusto a los imprevistos o señales de ruido en sus procesos de fabricación y en su vida de servicio, como se indica en la Tabla 13.

4. CONCLUSIONES

En la planta de extrusión de sacos de polipropileno se detectó que las características de proceso (CTX) que impactan en la fabricación de sacos de polipropileno son la temperatura del horno, el porcentaje de carbonato y la relación de velocidades de los cilindros dos respecto al tres de la extrusora. Las características de los sacos de polipropileno (CTY) que determinan el funcionamiento para la industria requerida son denotadas por la tenacidad, el porcentaje de elongación del hilo y el título del hilo. El desempeño funcional de los sacos de polipropileno está determinado por la optimización de las características críticas del proceso de acuerdo a las condiciones reales de operación, a estas condiciones se procede a efectuar interacciones entre las características del proceso (CTX)

para obtener un proceso robusto con el que se logre que las características críticas del saco de polipropileno (CTY) durante el tiempo de servicio respondan favorablemente a las condiciones de funcionamiento a las que son sometidas, logrando de esta manera un diseño robusto.

La aplicación de la metodología de diseño de experimentos de Taguchi, hace posible encontrar los óptimos de proceso para proceder a calibrar la extrusora en el nivel (2) en porcentaje de carbonato de calcio (18%), en el nivel (1) la calibración de la temperatura del horno (150°C) y en el nivel (2) la relación de velocidades de los cilindros dos respecto al tres (5,1). Con la propuesta de calibración se puede obtener el título de hilo de 750 denier ± 3%, una tenacidad esperada de 4,3 gr/denier y una elongación esperada de 26,5% con lo que se lograría un saco de polipropileno robusto a los imprevistos o señales de ruido en sus procesos de fabricación y en su vida de servicio.

REFERENCIAS

[1] *Hoja técnica Carbonato*,Comai, Referencia Comaster, 2010.
[2] S.Glent, "*Taguchi Methods"*, Addison-Wesley Publishing Company, 3rd ed.,1993.
[3] J.Lopez. (2010, julio 2). Available:http://www.slideshare.net/ JorgeLopez87/*extrusora*.
[4] D. Montgomery, "*Diseño y Análisis de Experimentos"*, 3rded. Ed. Iberoamericana, 1993.
[5] *Los cuatro abordajes sistémicos para la excelencia empresarial*, QualiplusASI Brasil,2005.
[6] G. Salvendy,"*Handbook of Industrial Engineering"*, 3rded.Ed. Wiley-Interscience, EEUU, 2001.

PROPIEDADES MECÁNICAS DE COMPUESTOS BIODEGRADABLES ELABORADOS A BASE DE ÁCIDO POLILÁCTICO REFORZADOS CON FIBRAS DE ABACÁ

Ponce S.*; Guerrero V.*
**Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Mecánica*
Quito, Ecuador (Tel: 593-2-2507-144; e-mail: sebastian.ponce;victor.guerrero@epn.edu.ec)

Resumen: *Actualmente un sinnúmero de polímeros biodegradables están siendo utilizados en la industria del empaquetamiento, el área médica, la fabricación de carcazas de artefactos electrónicos, entre otros. Sin embargo, estos polímeros normalmente no han incursionado en el diseño de elementos más complejos. Por lo tanto, en este estudio, se desarrolló diferentes materiales compuestos a base de un polímero biodegradable como el ácido poliláctico (PLA) reforzado con fibras naturales de abacá mediante moldeo por compresión. Como resultado del estudio se obtuvo mejoras de hasta un 165 y 130 % en la resistencia a la tracción y módulo de elasticidad, respectivamente. Además, un incremento del 50 y 100% en la resistencia a la flexión y su módulo, respecto a la matriz de PLA. Además, se dieron los primeros pasos para desarrollar métodos de fabricación utilizando estos materiales.*

Palabras clave: *polímeros, biodegradables, compuestos, PLA, abacá*.

Abstract: *Many biodegradable polymers are being used in package industry, medicine applications, cases for electronic devices and others, but they normally do not provide to the designer good mechanical properties in order to achieve better applications. Therefore, in this research, applying theories of the composites with natural fibers, a matrix of polylactic acid (PLA) has been combined with abaca natural fibers using compression molding. As a result, there was an increment of 165 and 135% in the tensile strength and Young Modulus. Moreover, an increment between 50 and 150% in flexural strength and Modulus compared of the polylactic acid matrix. Also, here are presented first steps in order to achieve manufacturing processes using these kind of materials.*

Keywords: *polymers, biodegradable, composites, PLA, abaca*.

1. INTRODUCCIÓN

Este proyecto parte de la necesidad de desarrollar una nueva rama de materiales que sean amigables con el ambiente y capaces de sustituir a los polímeros comunes. Para cumplir ese objetivo es necesario utilizar matrices biodegradables que presenten buenas propiedades mecánicas. Este estudio es parte del proyecto PIC-08-493 "Desarrollo de Nuevos Materiales para Aplicaciones Estructurales e Industriales" impulsado por el laboratorio de Nuevos Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica.

En la última década la producción de polímeros biodegradables se ha incrementado significativamente. La producción actual de este tipo de polímeros se encuentra en alrededor de 214.400 toneladas por año mundiales, con un crecimiento anual en la producción del 18% aproximadamente. En los últimos 8 a 10 años se ha iniciado su producción a escala comercial, debido a que los polímeros biodegradables han tenido aceptación en la fabricación de empaques de alimentos, bolsas, sacos, textiles, prótesis y otros. Además, existe un corriente en evolución en la cual grandes cadenas comerciales reconocen el valor de aplicar estrategias ecológicas centradas en lo "verde y sustentable".
La utilización de polímeros biodegradables permite reducir el problema de recolección y almacenamiento de desechos, inconveniente grave que se puede apreciar en las grandes ciudades. Además, desde el punto de vista económico, gracias al impulso de grandes potencias como Alemania y por las continuas alzas del precio del crudo, se ha desarrollado tecnología que paulatinamente disminuye el costo de producir estos materiales, haciéndolos año tras año más competitivos.

A pesar de todas las ventajas que estos materiales presentan desde el punto de vista ecológico, su gran debilidad es la relativamente baja resistencia mecánica que poseen, lo cual es un impedimento para el desarrollo de más aplicaciones. Por ello, en este estudio se buscan materiales compuestos de una matriz polimérica reforzada con fibras naturales, las cuales mejoran las propiedades mecánicas del material sin afectar su reciclabilidad.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se obtuvieron tanto materiales de matriz polimérica biodegradable, como materiales compuestos de ésta matriz reforzada con fibras naturales de abacá, en diferentes configuraciones, disposiciones y cantidades. Estos materiales fueron procesados mediante moldeo por compresión manual, de donde se definieron los parámetros de procesamiento, tales como presión, tiempo y temperatura, para obtener láminas de matriz pura y reforzada con las mejores características. Una vez establecidos estos parámetros se definió el porcentaje máximo y mínimo de fibra que puede ser ingresado en la matriz. Con este conocimiento se fabricaron láminas de material puro y material compuesto para de ellas obtener probetas normalizadas.

Como matriz de los materiales compuestos biodegradables se utilizó PLA Ingeo 2002D producido por la empresa norteamericana NatureWorks LLC. En la Tabla 1, se presenta un resumen de las propiedades más importantes entregadas por el fabricante en su hoja técnica.

Tabla 1. Propiedades del PLA 2002D producido por NatureWorks LLC. [1]

Propiedades físicas	**Valor**
Densidad (g/cm3)	1,24
Índice de fluidez , g/10 min (210C/2,16 Kg)	5,00-7,00
Claridad	Transparente

El material que se empleó como refuerzo para la elaboración del material compuesto fue la fibra de abacá de variedad Tangongón rojo. Estas fibras fueron suministradas por un productor de la zona de Santo Domingo de los Tsáchilas, perteneciente a la Corporación de Abacaleros del Ecuador (CAE). Las propiedades mecánicas de esta fibra se encuentran tabuladas en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de la fibra de abacá de variedad Tangongón rojo. [2]

Propiedad	**Valor**
Finura	38,0
Densidad, (g/cm^3)	1,3
Resistencia última a la tracción, (MPa)	774,7-1261,3
Elongación antes de la ruptura, (%)	2,0 - 3,0

Para la elaboración de los materiales se definió dos estrategias metodológicas. La primera fue para la obtención de las láminas de PLA puro mediante moldeo por compresión. Esta metodología se muestra en la Figura 1. A continuación, y una vez definidos los parámetros de moldeo de las láminas de PLA, se procedió a definir la estrategia metodológica para la obtención de los materiales compuestos. Este proceso inició con el corte y secado de la fibra, para después junto con las láminas de PLA realizar el moldeo tipo sánduche de los materiales. Una vez más se llevó a cabo un método iterativo para definir los parámetros de procesamiento. Así se elaboraron materiales con diferentes fracciones volumétricas para precisar la fracción volumétrica máxima y mínima de fibra a introducir en la matriz. Esta metodología se presenta en la Figura 2.

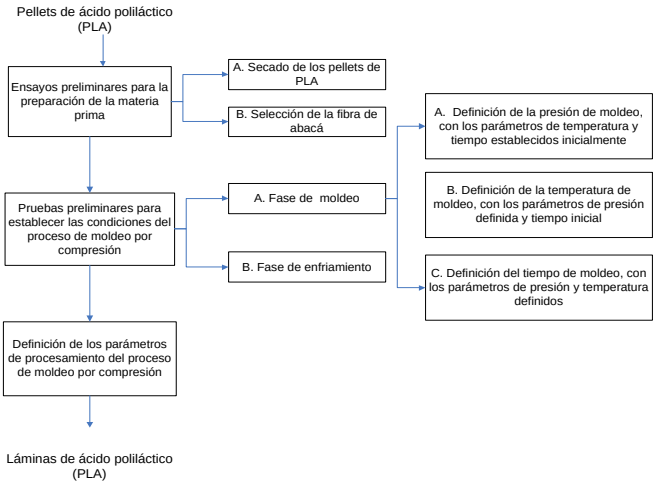


Figura 1. Estrategia metodológica para la obtención de láminas de PLA.

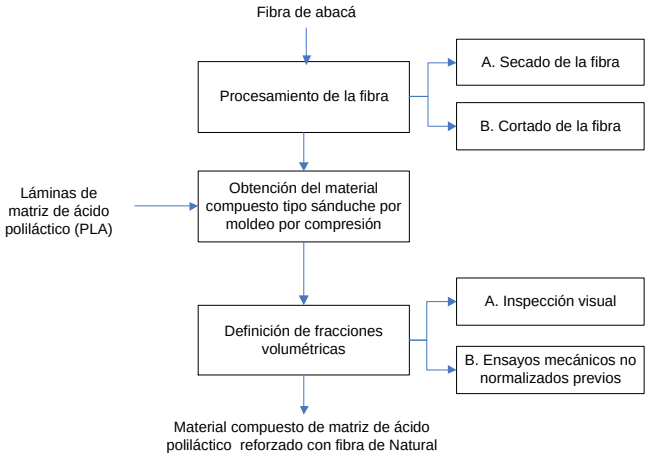


Figura 2. Estrategia metodológica para la elaboración de materiales compuestos.

Se propusieron inicialmente cuatro fracciones volumétricas de fibra: 0,10; 0,13; 0,15 y 0,20, las cuales consistían en fibra corta de 10 mm. Con estas fracciones volumétricas se elaboraron probetas de material compuesto biodegradable y

se seleccionaron dos de ellas, para caracterizarlas mecánicamente en el resto del estudio. Dicha selección se realizó en base a evaluaciones visuales, ensayos de tracción y flexión de probetas no normalizadas.

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos después de la inspección visual realizada sobre las láminas elaboradas a diferentes concentraciones volumétricas con fibra dispersa corta de 10 mm. Principalmente, en esta inspección visual se revisó la distribución homogénea de las fibras a lo largo de la geometría de la láminas, es decir que no existan espacios con fibra acumulada y otros sin refuerzo. De esta observación se obtuvo que el valor mínimo de adición de fibra es 0,13 y el valor máximo 0,20 en fracción volumétrica.

Tabla 3. Inspección visual para definir las fracciones máximas y mínimas de fibra a añadir en la matriz.

Fracción	Inspección Visual	Imágenes provenientes de láminas de 239 x 239 mm^2
20%	Es la máxima fracción de fibra que soporta la matriz. La fibra se distribuyó uniformemente a lo largo de la lámina.	Imagen aprox. 190 x 110 mm^2
15%	Distribución uniforme de la fibra en la lámina.	Imagen aprox. 190 x 100 mm^2
13%	Se observaron fallas en los extremos de la placa, pero en general existió una muy buena distribución de la fibra.	Imagen aprox. 150 x 100 mm^2
10%	Hubo acumulación de la fibra en ciertas zonas; mientras que en otras no existía fibra que ocupara la matriz.	Imagen aprox. 90 x 60 mm^2

Para el caso de los ensayos no normalizados de tracción y flexión los resultados se grafican en la Figura 3 y la Figura 4. Se consideraron los resultados con valores máximos. Es importante recalcar que los valores presentados en las gráficas son netamente referenciales, ya que no se utilizó ni el número mínimo de probetas ni las dimensiones establecidas en una norma para validar estos resultados. Por lo tanto, estos datos solamente permiten evidenciar cuando la diferencia de los valores es grande, como en el caso de la fracción volumétrica del 10 vol%, que para los dos ensayos presentó propiedades sumamente bajas. Dicho esto, no se puede afirmar que el porcentaje de fracción volumétrica del 15 vol% tiene menores propiedades que la de 13 vol%.

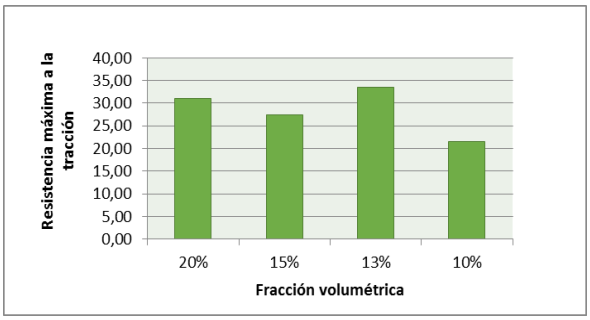


Figura 3. Resistencia a la tracción vs. fracción volumétrica porcentual de fibra de 10mm dispersada aleatoriamente.

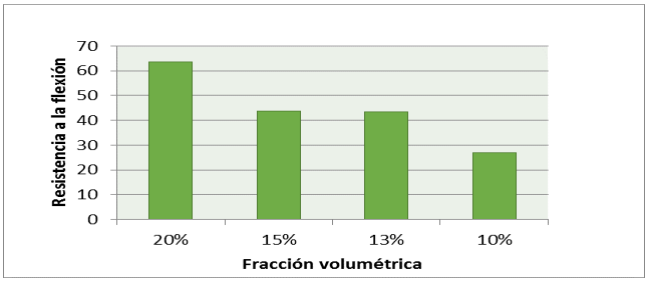


Figura 4. Resistencia máxima a la flexión vs. fracción volumétrica porcentual de fibra de 10 mm dispersada aleatoriamente.

De acuerdo a la inspección visual realizada y los resultados obtenidos en las pruebas no normalizadas, se escogió a las fracciones volumétricas de 20 vol% y 13 vol% como los porcentajes de fracción volumétrica máximos y mínimos para elaborar las láminas de donde posteriormente se obtuvieron las probetas a caracterizar. Se descartó las de 10 vol% ya que como se observa en los resultados no presenta buenas características mecánicas y además no existe cantidad suficiente de fibra para cubrir a toda la matriz de PLA.

3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Al final del proceso de moldeo por compresión se obtuvieron láminas de la matriz de PLA pura y láminas de material compuesto de dos configuraciones de fibra de concentraciones máximas y mínimas (0,20 vol% y 0,13vol%, respectivamente). Como se muestra en la Tabla 4. Con estas láminas se fabricaron probetas de tracción, flexión e impacto para caracterizar a cada uno de los materiales, de acuerdo al procedimiento que se detalla a continuación:

- Se eliminaron residuos del procesamiento y se desecharon los extremos de la lámina que normalmente no presentaban un buen acabado.
- Se cortaron las probetas de acuerdo a la norma establecida mediante una sierra manual.
- Para el caso de las probetas de impacto se realizó un muescado.
- La probetas fueron lijadas en sus bordes con una lija número 400 para evitar fisuras o concentradores de esfuerzos.

En las Figs. 5, 6 y 7 se presentan la geometría de las probetas de acuerdo a la norma aplicada. Por cada ensayo el número de probetas fabricadas fue de siete.

Tabla 4. Materiales elaborados para la caracterización mecánica.

Láminas elaboradas (Denominación)	**Orientación de la fibra**	**Adición de fibra (Porcentaje en volumen)**
PLA puro	-	0
Compuesto de fibra corta 10 mm (13vol%)	Dispersa-10 mm	13
Compuesto de fibra corta de 10 mm (20 vol%)	Dispersa-10 mm	20
Compuesto de fibra continua (13vol%)	Continua orientada longitudinalmente (0^0)	13
Compuesto de fibra continua (20 vol%)	Continua orientada longitudinalmente (0^0)	20

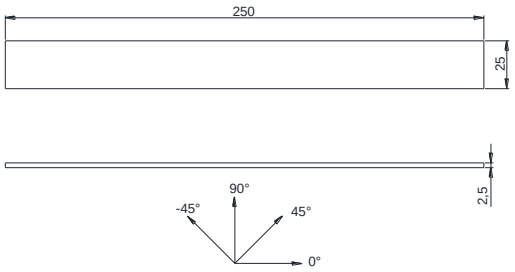


Figura 5. Dimensiones de la probeta para el ensayo de tracción, según norma ASTM D 3039-08.

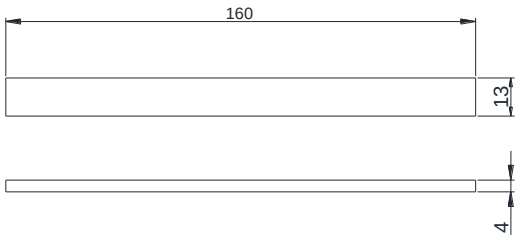


Figura 6. Dimensiones de la probeta para ensayo de flexión, según la norma ASTM D 7264/ -07.

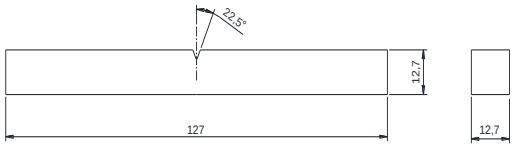


Figura 7. Dimensiones de la probeta para determinar la resistencia al impacto, según la norma ASTM D 256-10.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este punto se realizó un análisis de los resultados obtenidos después de llevada a cabo la estrategia metodológica para la selección de los parámetros de moldeo más eficaces, como también de los resultados de la caracterización mecánica de las probetas normalizadas elaboradas con los materiales. Inicialmente en la tablas 5 y 6 se muestran los valores de presión, tiempo y temperatura que deben ser aplicados para obtener láminas de PLA y de material compuesto con un mínimo de fallas. Cabe recalcar que los valores de temperatura son los fijados en el control de temperatura de la Prensa Carver modelo 4128, que se encuentra en el laboratorio de Nuevos Materiales de la EPN. Además en la Figura 8 se presentan los tipos de láminas obtenidas en el estudio.

Tabla 5. Presiones, tiempos y temperaturas fijadas a lo largo del moldeo de PLA.

Material	**Espesor de lámina (mm)**	**Tiempo aprox. (s)**	**Presión constante aplicada (psi)**	**Temperatura (^{o}F)**	
				Ts	**Ti**
(PLA)	2,50	600	6.000	345	340
	4	720	6.000	345	340
	> 6,35	780	6.000	345	340

Tabla 6. Presiones, tiempos y temperaturas fijadas a lo largo del moldeo de materiales compuestos.

Material	**Espesor de lámina (mm)**	**Tiempo aproximado (s)**	**Presión constante aplicada (psi)**	**Temperatura (^{o}F)**	
				Ts	**Ti**
Materiales compuestos	2,50	720	3.000	345	340
	4	840	3.000	345	340
	> 6,35	960	3.000	345	340

Figura 8. Láminas de material compuesto de matriz de PLA reforzada con fibra natural (Dimensiones de las láminas 239 x 239 mm).

A continuación, se presentan los resultados alcanzados para cada uno de los ensayos mecánicos realizados en el proyecto.

4.1 Ensayo de Tracción

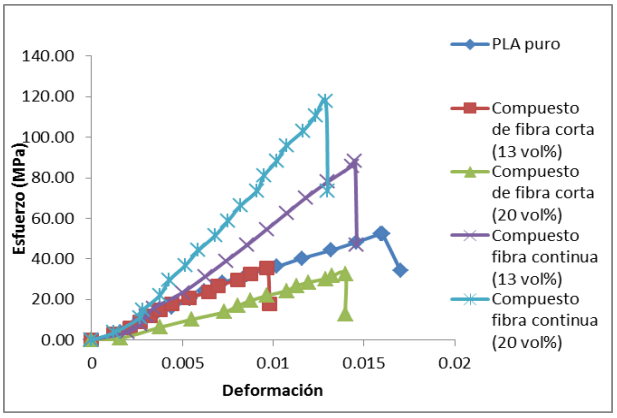


Figura 9. Curvas esfuerzo vs. Deformación (m/m) de los materiales compuestos elaborados y de la matriz de PLA.

De acuerdo con lo observado en la Figura 9, tanto la matriz como los materiales compuestos reforzados con fibra de abacá presentan curvas del tipo lineal lo que evidencia un comportamiento esencialmente frágil de los materiales. Por esta razón, los módulos de elasticidad de los materiales se calcularon obteniendo la pendiente de las curvas graficadas.

Además, no existen diferencias significativas en los valores de deformación máxima en los diferentes tipos de configuraciones y orientaciones respecto a la matriz. Este fenómeno se debe a que la mayoría de las fallas producidas en las probetas se originaron en la matriz de PLA, ya que al momento que esta se fracturaba se perdía el medio para transferir la carga. Por lo tanto, estos tipos de falla evidenciaron una adhesividad media entre la matriz y los refuerzos de fibra. Ya que en general el refuerzo si permitió el mejoramientos de la propiedades. Asimismo, se calculó que la eficiencia del refuerzo en la matriz no supera el 62%.

Además, en la Figura 10 se presenta el diagrama resistencia máxima vs. módulo de elasticidad para mostrar el comportamiento de los materiales ensayados frente a otros polímeros comunes de la industria. Se observa claramente que la mejor configuración alcanzada es la de fibra continua unidireccional con fracción volumétrica de fibra de 0,20. Mientras que la matriz pura de PLA tiene propiedades comparables al PET, polietileno de alta densidad y poliestireno.

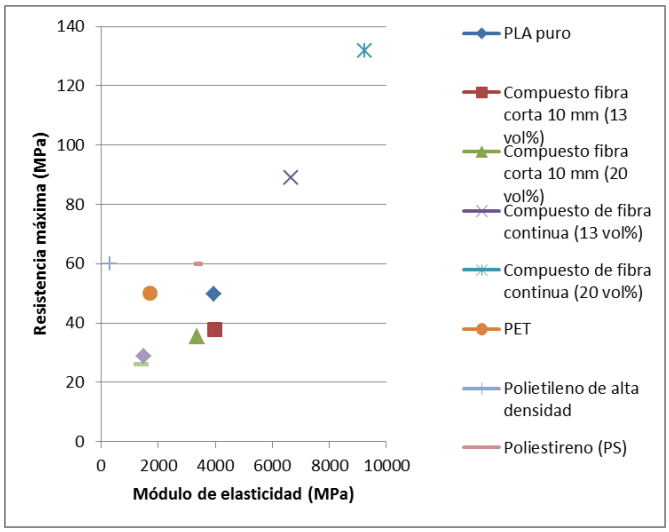


Figura 10. Diagrama resistencia máxima vs. módulo de elasticidad de los materiales compuestos elaborados, la matriz de PLA y otros polímeros comunes en la industria.

En la Figura 11 se muestra un ejemplo de la fractura producida sobre los materiales ensayados a tracción. Estas fracturas en su totalidad empezaron en la matriz de PLA por ser el componente frágil compuesto.

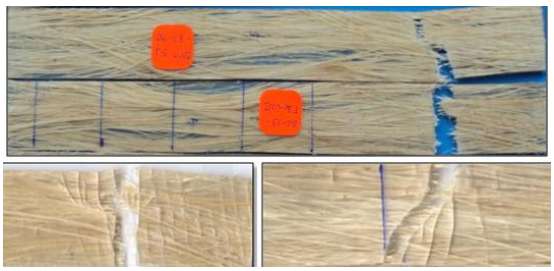


Figura 11. Probetas de material compuesto de fibra continua unidireccional al 13 vol% ensayadas.

4.2 Ensayo de Flexión

En la Figura 12 se muestran las curvas típicas esfuerzo vs. deformación tanto de la matriz y los materiales compuestos reforzados con fibra de abacá.

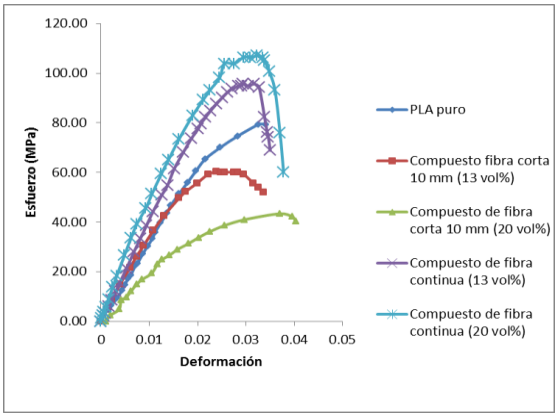


Figura 12. Curvas esfuerzo vs. Deformación .(m/m) a la flexión de materiales compuestos de fibra de abacá y matriz de PLA.

De acuerdo con lo observado en Figura 12, tanto la matriz como los materiales compuestos reforzados con fibra de abacá presentan curvas del tipo lineal lo que confirma un comportamiento esencialmente frágil de estos materiales. Por esta razón, los módulos de elasticidad fueron calculados obteniendo la pendiente de las curvas obtenidas. Además, no existen diferencias significativas en los valores de deformación máxima en los diferentes tipos de configuraciones y orientaciones respecto a la matriz. Esto se debe a que al igual, que el ensayo de tracción, las fallas se produjeron en la matriz de PLA dejando las fibras sin daño alguno. Sin embargo, nuevamente estas si fueron importantes para a mejora de las propiedades. En el caso de las matrices puras, las probetas se separaron completamente en dos partes; sin embargo para los materiales compuestos existió fractura de la matriz, pero debido a que las fibras se mantuvieron sin romperse no se dio la separación en partes de los especímenes. En la Figura 13 se presenta ejemplos de estos comportamientos. Además, en la Figura 14 se presenta el diagrama resistencia máxima vs. módulo de elasticidad para mostrar el comportamiento de los materiales ensayados. En esta gráfica, al igual que en el ensayo de tracción, el material reforzado con fibra continua unidireccional de fracción volumétrica de fibra de 0,20 es aquel que presenta las mejores características a flexión.

(a) Fractura completa de la matriz al final del ensayo.

(b) Fractura incompleta de las probetas de material compuesto.

Figura 13. Fallas ejemplos de (a) matriz de PLA, (b) probetas de fibra corta de 10 mm al 13 %vol, y fibra continua unidireccional al 13 %vol.

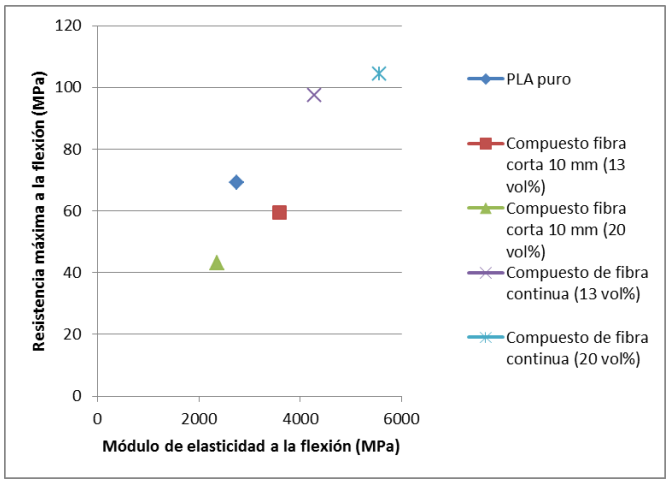


Figura 14. Diagrama resistencia máxima a la flexión vs. módulo de elasticidad a la flexiónde los materiales compuestos elaborados y la matriz de PLA.

4.3 Ensayo de Impacto

Este ensayo fue el que presentó mayores dificultades durante el proceso de caracterización. Esto se debe a que las probetas tienen espesores grandes y al momento de fabricarlas se evidenciaba una falta de adherencia entre la matriz y las fibras. Por este motivo, la extracción de probetas debió ser cuidadosa, principalmente con especímenes de fibra continua orientada longitudinalmente. Para el caso concreto del ensayo de resistencia al impacto se realizaron tanto especímenes muescados como no muescados para verificar la incidencia que el maquinado ejercía en los resultados.

De acuerdo con lo observado en las probetas ensayadas sin muesca, es notable el efecto de barrera de las fibras frente al impactador. Para el caso de la fibra corta tanto la matriz como las fibras se fracturaban después de la acción del impactador. Este fenómeno no se repetía en las fibras continuas orientadas longitudinalmente donde la fractura se daba en la matriz pero las fibras no llegaban a romperse completamente. Ejemplos de las fracturas se presentan en la Figura 15.

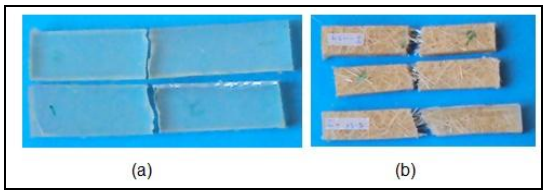


Figura 15. (a) matriz de PLA, (b) fibra corta de 10 mm al 13 vol%.

Tabla 7. Variación de la resistencia al impacto respecto a la de la matriz de ácido poliláctico para materiales compuestos de abacá-PLA en probetas sin muesca

Tipo del material	Fracción volumétrica de fibra (%)	Resistencia al impacto (J/m)	Variación de la resistencia al impacto (%)
Matriz PLA	0	196,94	…
Compuesto de fibra corta de 10 mm	13	196,48	No sufre variaciones significativas
Compuesto de fibra corta de 10 mm	20	500,22	Aumento del 150
Compuesto de fibra continua orientada longitudinalmente	13	637,1	Aumento del 200
Compuesto de fibra continua orientada longitudinalmente	20	711,57	Aumento del 200

Para el caso de las probetas muescadas la resistencia al impacto de la matriz se reducía considerablemente mientras que el efecto de la adición de fibras en los materiales compuestos no sufrían ningún cambio en su comportamiento frente al impacto, por lo que los resultados tanto en probetas muescadas como no muescadas fueron valores muy similares. Por lo tanto, el efecto de la muesca se refleja más en los materiales puros y en menor medida en los materiales compuestos de fibra. Ejemplos de la fracturas se presentan en la Figura 16.

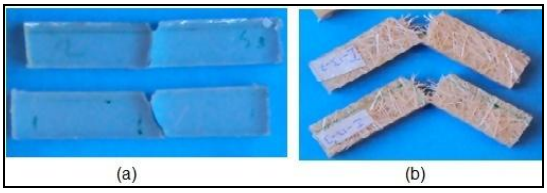


Figura 16. (a) Matriz de PLA, (b) fibra corta de 10 mm al 13 vol%.

Tabla 8. Variación de la resistencia al impacto respecto a la de la matriz de ácido poliláctico para materiales compuestos de abacá-PLA en probetas con muesca.

Tipo del material	Fracción volumétrica de fibra (%)	Resistencia al impacto (J/m)	Variación de la resistencia al impacto
Matriz PLA	**0**	**40,4**	**…**
Compuesto de fibra corta de 10 mm	13	167,23	Aumento del 400 %
Compuesto de fibra corta de 10 mm	20	492,31	Aumento mayor al 1.000 %
Compuesto de fibra continua orientada longitudinalmente	13	625,50	
Compuesto de fibra continua orientada longitudinalmente	20	700,10	

5. ELABORACIÓN DEL PROTOTIPO

En este apartado se describe el prototipo elaborado en el estudio. Este prototipo buscaba conocer las facilidades que presenta el procesamiento tanto de la matriz como de los compuestos. Inicialmente, se ejecutó un análisis funcional de la matriz del material, lo cual permitió reconocer las fortalezas y debilidades de la misma (Tabla 9).

Seguidamente, se plantearon diferentes opciones del producto a realizarse, tomando en cuenta las aplicaciones actuales del PLA (Tabla 10). Posteriormente, se compararon las diferentes alternativas mediante el método ordinal de criterios ponderados, hasta obtener el producto más adecuado (Tabla 11). De este análisis se concluyó que el prototipo a ser fabricado debía ser una bandeja para empaquetamiento de productos, a partir de matriz de PLA y de material compuesto reforzado de fibra corta de 10 mm debido a su facilidad de elaboración.

El producto fue fabricado mediante termoformado de láminas en un molde de acero ASTM A-36 tipo macho-hembra, el mismo que se muestra en la Figura 17.

Tabla 9. Valoración de las características de la matriz de acuerdo al análisis funcional.

Valoración	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
Biodegradabilidad del material					X
Apariencia del material			X		
Resistencia del material					X
Costo del material		X			
Método de procesamiento del material		X			
Durabilidad del material		X			
Trabajo en altas temperaturas		x			
Inflamabilidad del material			X		
Versatilidad de color	X				
Versatilidad de geometría	X				
Toxicidad					X
Capacidad de esterilización	X				
Comportamiento frente a la humedad			X		
Protección antibacterial			X		
Resistencia a agentes de limpieza					x

Tabla 10. Alternativas propuestas para la elaboración del prototipo.

Alternativa	Descripción	Producto
A1	Plato para servir postres en restaurantes, heladerías.	
A2	Cajas para recuerdos o empaque de productos.	
A3	Bandeja para servir frutas, paneras, ensaladas, salsas, cubiertos.	
A3	Cacerola para mantener comida guardada.	

Tabla 11. Resultados del método de comparación de alternativas.

Alt.	Costo	Conformación	Resistencia	Vida útil	Ambiente	Aplicación Ecológica	S	Prioridad
A1	0,06	0,09	0,02	0,01	0,02	0,07	0,27	3
A2	0,06	0,05	0,06	0,02	0,03	0,08	0,30	1
A3	0,06	0,09	0,04	0,01	0,03	0,07	0,29	2
A4	0,02	0,03	0,02	0,00	0,01	0,05	0,13	4

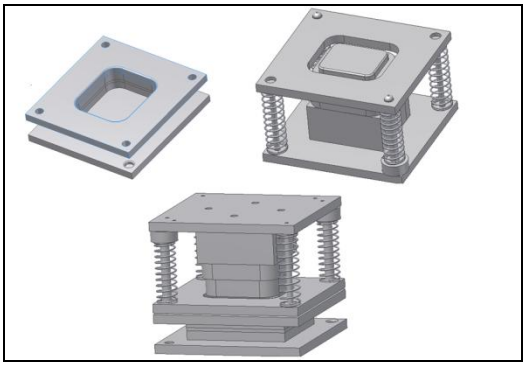


Figura 17. Molde de acero ASTM A-36 para termoformado.

En la Tabla 12 se muestran las temperaturas definidas para el termoformado y los tiempos aproximados de calentamiento utilizando la estufa Cimarec programada en 270°C de acuerdo al espesor de lámina a termoformar. Todos estos valores fueron obtenidos después de llevar a cabo un gran número de pruebas, ya que como en el caso del procesamiento de los

materiales por compresión, el aumento o disminución de la temperatura en la estufa producía fallas en los productos.

Tabla 12. Tabla de temperaturas y tiempos de calentamiento de las láminas a ser termoformadas.

Material	Espesor (mm)	Temperatura de termoformado (°C)	Tiempo de calentamiento (s)
PLA	1	60 - 85	90
	1,5		
	2		
Material Compuesto	1,5	80 -90	170
	2		
	2,5		210

Además, debido a la característica frágil tanto del PLA como de los materiales compuestos, se evidenciaron problemas al momento de moldear al prototipo, ya que este en su diseño tiene un cambio de sección y fue ahí donde justamente se tuvieron los mayores problemas al momento de fabricar las bandejas, esto se muestra en la
Figura 18.

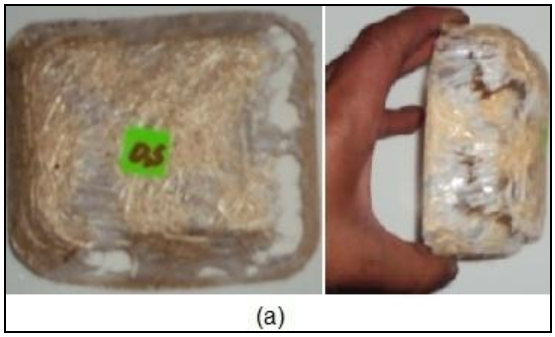


Figura 18. Bandejas resquebrajadas en los cambios bruscos de geometría**.**

Por otro lado, cabe anotar que el molde fue elaborado para moldear láminas de alrededor 2,5 mm de espesor, por ese motivo cuando se fabrican prototipos de menores espesores, el sistema de corte de los bordes de las bandejas no funciona correctamente, por lo tanto se obtienen prototipos unidos al resto de la lámina los mismos que deben ser cortados para separarlos. Este fenómeno se muestra en la Figura 19.

Figura 19. Bandeja unida al resto de la lámina de material compuesto.

Además, es importante señalar que para el caso de láminas de PLA el espesor mínimo de lámina a termoformarse es de 0,5 mm, ya que en el moldeo por compresión no fue posible obtener menores espesores. Estos prototipos se muestran en la Figura 20. A diferencia de los prototipos a base de PLA en los materiales compuestos el mínimo espesor a termoformar es de 1,5 mm (
Figura 21); debido a que en espesores menores la escasa cantidad de matriz de PLA no permite una correcta deformación de la matriz y la fibra. Esto también tiene una implicación directa en el acabado de las bandejas de material compuesto, las mismas que no alcanzaron el acabado superficial que se tenía con las láminas por moldeo por compresión. Esto se debe a que debido al termoformado el espesor de la lámina disminuye principalmente en las paredes de la bandeja (disminución aproximada de las dimensiones de un 10%), ocasionando que exista menor cantidad de matriz que cubra a las fibras.

Figura 20. Prototipos de PLA elaborados con láminas de 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 mm.

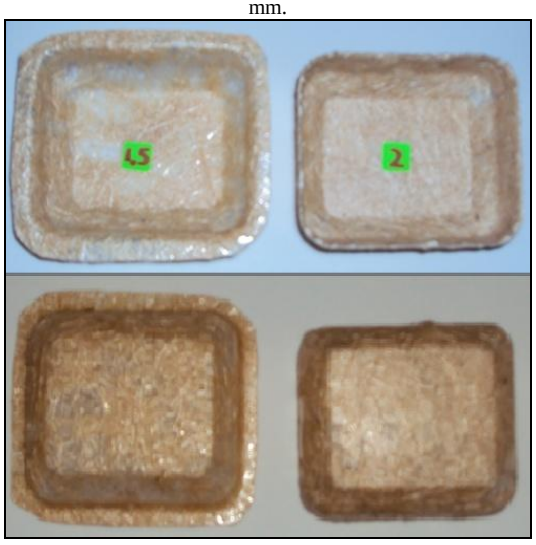


Figura 21. Prototipos elaborados a base de material compuesto reforzado con fibra dispersa de 10 mm al 0,13 de fracción volumétrica . Espesores 1,5 y 2,0 mm.

En cuanto al costo de fabricación, las bandejas de material compuesto fueron aquellas que presentaron los más altos valores. En la Tabla 13 se muestra el costo final para la elaboración de una bandeja de matriz de PLA, material compuesto y de otro plástico comercial (polipropileno), tomando en cuenta el mismo procesamiento.

Tabla 13. Costo de fabricación de cada producto.

Material	Mano de obra	Materiales	Servicios básicos	Costo total $
PLA	0,40	0,45	0,27	1,12
Material compuesto	1,14	0,41	0,27	1,82
Polipropileno	0,40	0,04	0,27	0,71

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 13, los productos elaborados a base de polipropileno son aquellos que muestran un menor valor, seguidos por los prototipos elaborados a base de PLA puro. Los más caros de elaborar son aquellos a base de material compuesto. Esto se debe principalmente a que elaborar estos materiales toma más tiempo, incrementando el rubro de mano de obra. Sin embargo, si se observa los valores de materiales este presenta un ahorro frente a los de PLA puro. Por lo tanto, si se logra mejorar el método de procesamiento de estos materiales, el costo puede disminuirse y llegar a ser menor que los de matriz pura. Además es necesario notar que estos valores se pueden reducir drásticamente si se disminuye la cantidad de desperdicio de material (Figura 19**),** ya que este corresponde al 80 % del volumen total de la lámina elaborada. Por lo tanto, los valores de tiempo de mano de obra, uso de servicios básicos también disminuirían.

Finalmente, hay que tomar en cuenta que mejorando el procesamiento se podría elaborar productos que tomen ventaja del mejoramiento en las propiedades mecánicas.

6. CONCLUSIONES

Como resultado de las pruebas preliminares se entrega un procedimiento con parámetros (temperaturas, presiones y tiempos) reproducibles para la obtención de láminas de matriz pura y materiales compuestos con la menor cantidad de fallas internas y superficiales.

6.1 Tracción

La formulación de material compuesto de abacá-PLA que presentó las mejores propiedades mecánicas en tracción fue la correspondiente a la configuración de fibra continua unidireccional y de fracción volumétrica de refuerzo de 0,20, formulación que permitió al compuesto superar las propiedades mecánicas de la matriz de PLA en aproximadamente el 165% en la resistencia máxima a la tracción (132 MPa), 130% en el módulo de elasticidad (9.223 MPa). Estos valores permitieron superar las propiedades mecánicas a tracción de resistencia y módulos de elasticidad de algunos plásticos comunes en la industria como el PET (50 MPa-1.700 MPa), el polietileno de alta densidad (10-60 MPa-60.290 MPa), el polipropileno (26 MPa-1.389 MPa). Para el caso de materiales compuestos las propiedades obtenidas en el estudio para la mejor formulación, los resultados son comparables a los materiales híbridos de abacá/fibra de vidrio y resina poliéster y son muy superiores a los compuestos de polietileno reforzados con fibra de abacá. Para el caso de bicompuestos con PLA como matriz, los resultados obtenidos en la mejor formulación dan valores comparables a los alcanzados en la resistencia a la tracción con el refuerzo de lino (70 MPa), algodón y yute (100 MPa).

5.2 Flexión

La formulación de material compuesto de abacá-PLA que presentó las mejores propiedades mecánicas en flexión fue la correspondiente a la configuración de fibra continua unidireccional y de fracción volumétrica de refuerzo de 0,20, formulación que permitió al compuesto superar las propiedades mecánicas de la matriz de PLA en aproximadamente el 50 % en la resistencia máxima a la flexión (104,4 MPa) y 100 % en el módulo de elasticidad (5.570 MPa).

5.3 Impacto

En cuanto a la resistencia al impacto los materiales compuestos aumentaron significativamente respecto a la matriz de PLA. Tanto para probetas muescada como no muescadas los valores de resistencia al impacto fueron similares, evidenciándose un aumento del 100 y 200% para materiales reforzados con fibra continua unidireccional con una fracción volumétrica del 0,20.
Se definió que para el caso de láminas de PLA puro el espesor mínimo a termoformar es 0,5 mm y para el caso de materiales compuestos reforzados con fibra corta dispersa de 10 mm el espesor mínimo es de 1,5 mm, debido a que en el momento del termoformado las láminas pierden un 20% de su espesor.

De estos resultados se puede concluir que el material compuesto elaborado con las mejores características mecánicas cumple con los objetivos del estudio. Ya que se entrega un material capaz de utilizarse en la sustitución de los plásticos comunes y además se lo puede utilizar en diseños donde existan mayores requerimientos de resistencia mecánica.

La elaboración de productos a base de PLA y sus compuestos presentan dificultades en el ingreso a la palestra de productos comerciales, debido a su dificultad en el moldeo, costos y técnicas de procesamiento. Sin embargo, el estudio cumple con el objetivo de mostrar en buena medida estas problemáticas con la finalidad de incentivar el estudio de

estos materiales enfocándose en el mejoramiento de los métodos de producción a baja, mediana y gran escala.

6. REFERENCIAS

C. Bastioli, C; *Handbook of Biodegradable Polymers*; Rapra Technology Limited; United Kingdom; 2005.

L. Lim ; R. Auras; *Processing technologies for poly(lactic acid)*; University of Guelph-Canadá; Elsevier , 2008.

A. Mohanty; M. Misra; L. Drzal; *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*; Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.

P. Montero; I. Naranjo*; Plásticos reforzados con fibra de abacá*; Proyecto de titulación; Ingeniería Mecánica; Escuela Politécnica Nacional; Diciembre-1988.

D. Platt; *Biodegradable Polymers*; Rapra Technology Limited; United Kingdom; 2006.

A. Salas; *Obtención de compuestos de polietileno reforzado con fibras de abacá mediante moldeo por compresión*; Proyecto de titulación; Ingeniería Mecánica; Escuela Politécnica Nacional; Quito-Ecuador; Febrero-2009.

A.Tamayo; *Obtención de materiales compuestos de matriz poliéster reforzados con fibras de cabuya*; Laboratorio de Nuevos Materiales; Escuela Politécnica Nacional; Quito, Noviembre; 2011.

Obtención de Materiales Compuestos Híbridos de Matriz Poliéster Reforzada con Fibras de Coco y Vidrio para la Elaboración de Tableros

Delgado F.*; Galeas S.*; Guerrero V.*

**Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Mecánica*
Quito, Ecuador (Tel: 593-2-2507-144 ext.2433; e-mail: lanum,fim@epn.edu.ec)

Resumen: *En el presente estudio se exponen los resultados de la caracterización mecánica de compuestos híbridos de matriz poliéster reforzados con fibras de coco y vidrio. Para ello, se fabricaron probetas de tracción, flexión e impacto de acuerdo a las normas ASTM D 3039, ASTM D 7264 y ASTM D 5628, respectivamente. Se utilizó la técnica de estratificación manual y se colocó a las fibras de acuerdo a la disposición tipo sándwich vidrio-coco-vidrio. Se evaluaron las propiedades mecánicas de las fracciones volumétricas de refuerzo de 0,15 y 0,20 y dentro de éstas se variaron las proporciones de coco-vidrio en 25/75,50/50,75/25. Los ensayos mecánicos determinaron que las propiedades fueron superiores con la fracción volumétrica de refuerzo de 0,20, y que la configuración Fc50-Fv50, combinó características deseables en aplicaciones estructurales, tales como las buenas propiedades mecánicas y baja densidad. Así, con respecto a la matriz poliéster para los ensayos a tracción, su módulo elástico (3960 MPa) y esfuerzo máximo (38,56 MPa) aumentaron en un 231% y 40% respectivamente. En los ensayos de flexión el incremento de las propiedades fue de 104% para el módulo elástico (4094 MPa) y 51% para el esfuerzo máximo (89,23 MPa). Los ensayos de impacto revelaron que el compuesto híbrido absorbió un 361% más energía que la matriz poliéster (0,07J). Finalmente se elaboraron tableros con esta formulación y se realizaron ensayos de tracción y flexión bajo las normas ASTM D 3034 y ASTM D 3500, respectivamente. Los resultados encontrados se compararon con las propiedades mecánicas de la madera contrachapada de 12 mm y 18 mm y se fabricó un prototipo.*

Palabras clave: *Compuestos híbridos, resina poliéster, fibra de coco, fibra de vidrio, tableros, madera contrachapada.*

Abstract: *This study shows the results of the mechanical characterization of hybrid polyester matrix composites reinforced with coconut and glass fibers by hand lay-up. Tensile, flexural and impact specimens were produced according to ASTM standards D 3039, D 7264 and D 5628, respectively. Fibers were placed according to sandwich arrangement glass-coconut-glass. Mechanical properties were evaluated to reinforcement volume fractions of 0.15 and 0.20 and within these formulations coconut/glass ratios of 25/75, 50/50, 75/25 were studied. Mechanical tests determined that 0.20 volume fraction reinforced materials have the best properties and Fc50-Fv50 configuration shows desirable combined features for structural applications, such as good mechanical properties and low density. Thus, the tensile strength (38,56 MPa) and modulus (3960 MPa) of this material were around 40 and 231% higher than those of the matrix. The flexural strength (89,23 MPa) and modulus (4094 MPa) improved approximately 51 and 104%, in comparison to the polyester. Impact tests revealed that the hybrid compound absorbed 361% more energy than the polyester matrix (0.07 J). Finally, boards were made with this formulation, then, tensile and flexural tests were carried out according to standards ASTM D 3034 and ASTM D 3500, respectively. These results were compared with 12 mm and 18 mm plywood and a prototype was made.*

Keywords: *Hybrid compounds, polyester resin, coconut fiber, glass fiber, boards, plywood.*

1. INTRODUCCIÓN

El interés actual en utilizar fibras naturales en compuestos híbridos se debe a la creciente preocupación por la preservación del medio ambiente y el uso de materias primas renovables. Existe un gran interés en la búsqueda de fibras naturales que puedan reemplazar adecuadamente a fibras sintéticas, como la fibra de vidrio o combinarlas con estas para la obtención de materiales compuestos altamente competitivos (Mohanty et al.).

Un material compuesto reforzado con fibras relativamente nuevo es el denominado híbrido, que se obtiene al utilizar dos o más clases diferentes de fibras en una única matriz. Los compuestos híbridos han despertado el interés en aplicaciones estructurales ya que el material ofrece a los diseñadores la libertad de adaptar nuevos materiales, para alcanzar propiedades mecánicas que con los compuestos tradicionales no se pueden conseguir. También, se reduce el coste en la obtención de este tipo de materiales, al sustituir una parte de fibras costosas por fibras más baratas, sin que tenga un efecto significativo en las propiedades mecánicas. (Chou).

El Ecuador es un paraíso a nivel de fibras naturales. Las fibras con mayor demanda internacional son las fibras de cabuya, algodón y abacá, sin embargo, se considera que existe una extensa variedad de fibras, especialmente a nivel de especies exóticas de la Costa y Amazonía que no son explotadas y que podrían atender los requerimientos de los mercados extranjeros. (Pabón). Este es el caso de la fibra encontrada en las cáscaras de coco.

A nivel nacional la producción de fruta de coco está alrededor de 50886 t, siendo Esmeraldas el mayor productor con 37415 t, seguido de Manabí con 11569 t, de acuerdo a una investigación realizada por el Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG). Lamentablemente, en el Ecuador no se explotan los residuos sólidos generados, por lo que se convierten en desechos que son destinados a botaderos de basura.

Existen pocos estudios al respecto de esta problemática, razón por la cual este proyecto aspira utilizar este desecho y convertirlo en un producto que alcance un valor agregado mediante la elaboración de materiales compuestos híbridos en los que se implemente a la fibra de coco como parte del refuerzo. Esto es, combinar de manera sinérgica las propiedades individuales de la fibra de coco y la fibra de vidrio en una matriz de resina poliéster para obtener compuestos de alta versatilidad de aplicación. El empleo de este compuesto híbrido podría tener una amplia aplicación industrial en diversos campos como el automotriz, construcción, revestimientos internos de autos y elementos tales como pedales, muebles y tableros, etc.

El proyecto, además de poder beneficiar a los productores de coco y contribuir a una cultura ambiental en la región, espera abrir campos de investigación para crear alternativas de utilización de este recurso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Se emplearon fibras de coco extraídas de cascaras de coco maduro residual recolectadas de los mercados de la ciudad de Quito. La extracción de la fibra se realizó por medio de una trituradora universal y se obtuvieron longitudes de 3 a 6 cm en el 82% de los casos.

Se utilizó fibra de vidrio en forma de mats que están constituidos de filamentos individuales de 50 mm de largo, espesor de 0,56 mm y una relación peso/área de 0,0338 g/cm^2. El mat está constituida por fibras de vidrio tipo E y C, las mechas están unidas entre sí con un aglomerante en polvo y emulsión.

Como matriz se utilizó la resina poliéster marca Anderpol 859, que a su vez fue diluida con un 10% en volumen de monómero estireno. Se adicionó como activador del proceso de curado un 0,5% de octoato de cobalto al 6% de Co y un 1,5% de peróxido de metil etil cetona (MEKP por sus siglas en ingles) para catalizar la reacción.

2.2 Métodos

La elaboración de los compuestos híbridos se realizó por el método de estratificación manual y se consideró la configuración tipo sándwich para la disposición de las fibras dentro del refuerzo. Se empleó una presión de 1000 psi para el conformado de las piezas y se estableció el curado a temperatura ambiente de 20 ºC durante una hora.

Para la elaboración de tableros se empleó una presión de 0,75 psi y se redujo en 50% la cantidad de octoato y MEKP empleada en las probetas. Los ensayos mecánicos se realizaron transcurridas al menos 2 semanas a partir de su fabricación, para asegurar una reticulación mayor al 90%. Se fabricaron un mínimo de 5 probetas por cada configuración de refuerzo. Las configuraciones elaboradas fueron: Fc100-Fv0, Fc75-Fv25, Fc50-Fv50, Fc25-Fv75, Fc0-Fv100 y se realizaron para cada fracción volumétrica de refuerzo de 0,15 y 0,20.

Cabe señalar que se calculó la densidad de cada una de los materiales formulados a partir de los valores de densidad de la fibra de coco y vidrio, el peso del material compuesto y la geometría del mismo. Las densidades fueron calculadas tanto para las probetas como para los tableros.

2.2.1 Ensayos de tracción y flexión de los compuestos híbridos

Se determinaron las propiedades mecánicas a tracción tales como el módulo elástico, esfuerzo máximo y deformación máxima, mediante la norma ASTM D 3039-07, en la cual se empleo una velocidad de ensayo de 2 mm/min y probetas de dimensiones 250×25×2,5 mm.

Las propiedades mecánicas a la flexión tales como el módulo elástico, esfuerzo máximo y deformación máxima fueron determinadas mediante la norma ASTM D 7264-07, en la cual se empleo una velocidad de ensayo de 1 mm/min y probetas rectangulares de dimensiones 160×13×4 mm.

2.2.2 Selección de la configuración y fracción volumétrica de refuerzo para la elaboración de tableros y ensayos de impacto

Se compararon las propiedades mecánicas de los compuestos híbridos de fracción volumétrica de 0,15 y 0,20 y se eligió la fracción con mejores resultados. La configuración de refuerzo más adecuada se definió al comparar mediante el método de criterios ponderados, la configuración que presentó la mejor relación de buenas propiedades y cantidad de fibra natural en el refuerzo. Con esta configuración y fracción de refuerzo se

elaboraron probetas de impacto y se fabricaron tableros de 70 cm × 70 cm y 1 cm de espesor.

2.2.3 Ensayos de impacto de los compuestos híbridos

La energía de impacto se determinó de acuerdo a la norma ASTM D 5628-07. Se determinó la energía requerida para agrietar compuestos híbridos bajo las condiciones de impacto por caída de dardo. Para esto se realizaron probetas cuadradas de 60×60 y 2 mm de espesor.

2.2.4 Evaluación de las propiedades mecánicas de tableros de los compuestos híbridos

En los tableros se determinó las propiedades mecánicas a la flexión de acuerdo a la norma ASTM D 3043, para paneles estructurales. Propiedades como la resistencia y rigidez se compararon con las de la madera contrachapada con fibras paralelas/perpendiculares de 12 mm y 18 mm.

Las propiedades a tracción se determinaron mediante la norma ASTM D 3500 la resistencia y rigidez del compuesto y se compararon con las de la madera contrachapada con fibras paralelas/perpendiculares de 12 mm y 18 mm.

2.2.5 Análisis de factibilidad técnica y fabricación de un prototipo

El análisis de factibilidad técnica consistió en pruebas de corte, perforación, lijado y pegado de piezas. El objetivo de este análisis fue el de crear características que no fueron posibles obtener durante la fabricación del material, tales como ranuras, agujeros, entre otros y observar el desempeño de las herramientas comúnmente usadas en la confección de prototipos de madera. Posteriormente, se fabricó un prototipo y se analizó sus características.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Ensayos de tracción

En la Figura 1 se muestran los módulos elásticos a tracción de los diferentes compuestos híbridos obtenidos.

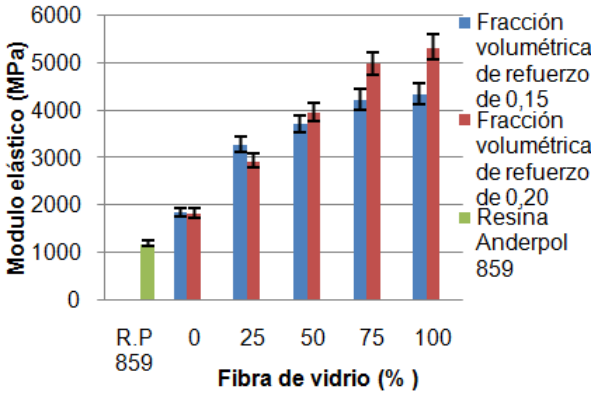


Figura 1. Módulo elástico a tracción de los compuestos híbridos.

Se puede observar que a mayor cantidad de fibra de vidrio en el refuerzo se tiene un incremento del módulo elástico en todas las configuraciones, mientras que con la adición de fibra de coco disminuye la rigidez del compuesto. Las bajas propiedades de la fibra de coco a la tracción, así como la pobre adherencia entre la fibra natural y la matriz originaron la disminución de las propiedades mecánicas en los compuestos.

En relación con la matriz poliéster, las configuraciones con Fc100-Fv0, para ambas fracciones de refuerzo, incrementaron su módulo en 55%, lo cual permitió predecir un aumento en el módulo elástico de los compuestos híbridos. Con respecto a la matriz poliéster, las configuraciones con Fc0-Fv100 y fracciones volumétricas de refuerzo del 0,15 y 0,20, presentaron los módulos más elevados con valores de 263 y 345% respectivamente.

Por otra parte, en los compuestos híbridos Fc50-Fv50 y Fc25-Fv75, se observó que el tener un 25% adicional de fibra de vidrio en este último, mejoró su módulo en 13,71% para la fracción volumétrica de refuerzo de 0,15 y un 26% para una fracción de 0,20 con respecto al compuesto Fc50-Fv50.

En la Fig. 2 se presentan los resultados del esfuerzo máximo a tracción de las diferentes configuraciones de los compuestos híbridos.

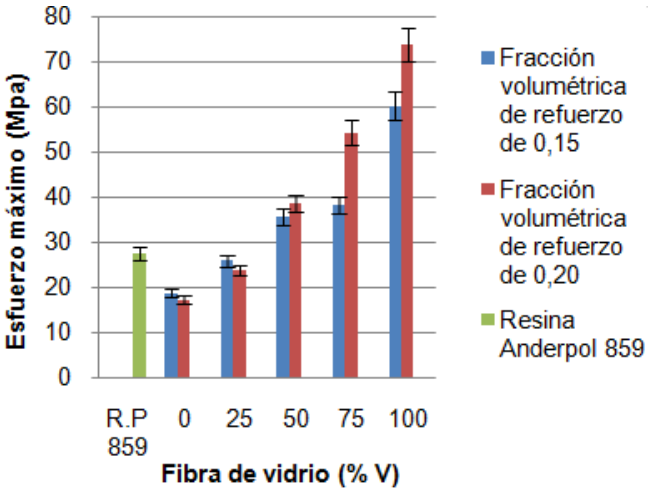


Figura 2. Esfuerzo máximo a tracción de los compuestos híbridos.

Se puede notar en la Fig. 2 que el esfuerzo máximo aumenta conforme se incrementa el porcentaje de vidrio en el refuerzo. Así, al emplear una configuración Fc0-Fv100 y fracciones volumétricas de refuerzo del 0,15 y 0,20 se mejoró la resistencia del material con respecto a la resina poliéster en 119 y 169%, respectivamente.

Por otra parte, las formulaciones Fc100-Fv0 y Fc75-Fv25 presentaron resistencias menores a la matriz poliéster en 46,63 y 59,69%, para las fracciones volumétricas del 0,15 y

0,20 respectivamente.

Esto fue equivalente a los resultados encontrados en las investigaciones de Santa fe Junior, las cuales demostraron que la fibra de coco no fue un efectivo refuerzo de matrices poliméricas como la resina poliéster y que su adición tiende a disminuir la resistencia mecánica de los compuestos (Santa fe, et al, 2010). Estos resultados sugieren posibles problemas de adhesión entre la matriz y el refuerzo, lo cual generó una baja distribución homogénea de las tensiones a las fibras.

En la Tabla 1, se presenta los valores medios encontrados de deformación para cada formulación de refuerzo.

Tabla 1. Deformaciones máximas a tracción de los compuestos híbridos.

	Deformación máxima (mm/mm)			
	Fracción volumétrica 0.15		**Fracción volumétrica 0.20**	
Formulación	**Promedio**	**Desviación Estándar**	**Promedio**	**Desviación Estándar**
R.P. 859	0.0238	0.0023	0.0238	0.0023
Fc100-Fv0	0.0114	0.0019	0.0099	0.0008
Fc75-Fv25	0.0085	0.0024	0.0086	0.0003
Fc50-Fv50	0.0110	0.0005	0.0105	0.0016
Fc25-Fv75	0.0092	0.0009	0.0099	0.0020
Fc0-Fv100	0.0150	0.0010	0.0150	0.0007

Se observa que la mayor deformación fue la alcanzada por la resina poliéster.

Por otra parte, para la mayoría de los casos los compuestos híbridos presentaron deformaciones menores a las configuraciones Fc100-Fv0 y Fc0-Fv100. Este efecto es positivo para una aplicación estructural, ya que éstas requieren menor deformación del material.

En la Fig. 3 se muestran las curvas esfuerzo vs. deformación a la tracción para las diferentes configuraciones de refuerzo a una fracción volumétrica de 0,20.

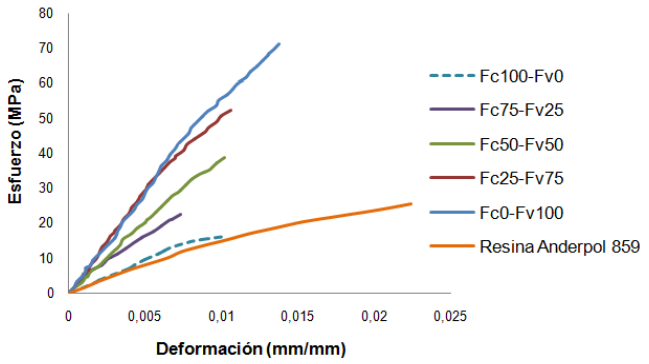


Figura 3. Curvas esfuerzo vs. deformación a tracción de las diferentes configuraciones de compuestos híbridos con fracción volumétrica de 0,20.

En esta Figura se observa el comportamiento mecánico del material para cada ensayo y el efecto de las distintas configuraciones de refuerzo. En cada ensayo se observó aumentos del módulo elástico y esfuerzo máximo conforme se incrementó la fracción de fibra de vidrio y disminuciones en las propiedades al adicionar fibra de coco.

En la Fig. 4 se presentan las probetas de tracción ensayadas.

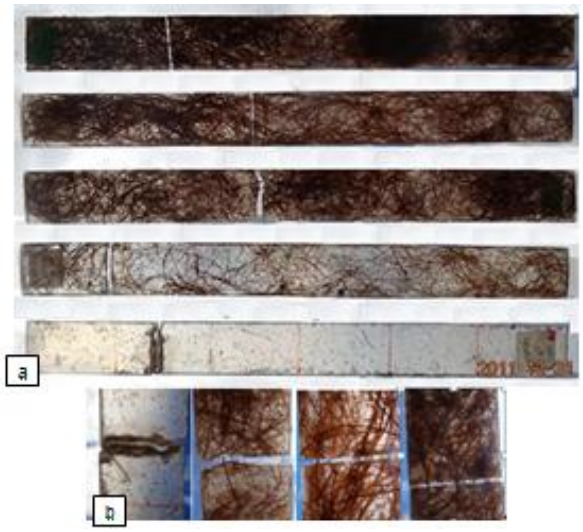


Figura 4. Probetas de tracción compuesto híbrido fibra de coco/vidrio a) Ensayadas; b) Acercamiento a la zona de fractura

Se observa el incremento de la concentración de fibra de coco en el refuerzo, así como la zona de fractura de las probetas. Estas zonas revelaron que la falla de los compuestos comenzó desde la matriz hacia las fibras. Las fibras de coco que no fallaron impidieron una fragmentación del material. Se observó que este comportamiento se hace más notable con el incremento del porcentaje de fibra natural en el refuerzo híbrido.

3.2 Ensayos de flexión

Al igual que en los ensayos de tracción, la concentración de fibra de vidrio aumentó el módulo elástico en todas las configuraciones como se observa en la Fig. 5. Esto fue consecuencia de las elevadas propiedades mecánicas de la fibra de vidrio y de su mejor adherencia a la matriz debido a agentes compatibilizantes apropiados para la mayoría de las matrices orgánicas que ésta posee en comparación con la fibra de coco (Neto y Pardini).

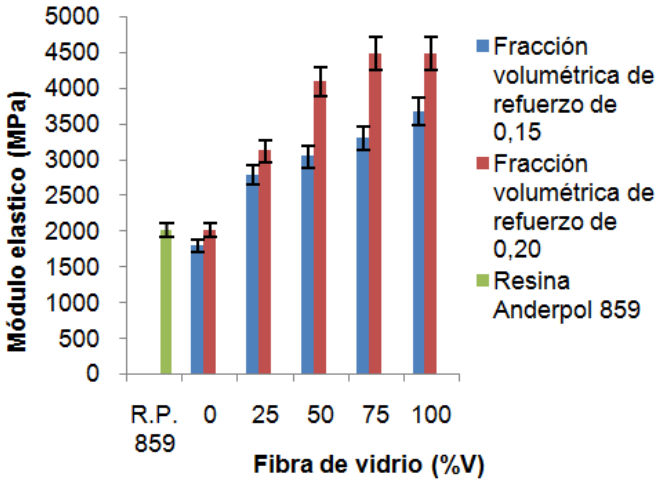


Figura 5. Módulo elástico a flexión de los compuestos híbridos.

La adherencia permitió que las cargas se transmitieran eficientemente de la matriz a la fibra de vidrio. Un comportamiento similar se observó en los estudios realizados por Cristiane Borges, en los que se combinaron fibras de sisal y vidrio (Borges et al.).

En los materiales reforzados con una fracción volumétrica de 0,15, se observó que el menor módulo elástico fue el de la formulación Fc100-Fv0, con un 10,7% menor al módulo de la resina poliéster y al incrementar la fracción volumétrica al 0,20 solo se logró alcanzar el módulo de la matriz sin refuerzo. Esto puede atribuirse al empleo de fibras cortas en el refuerzo, dado que existen zonas no cubiertas por la fibra en las que las cargas se trasmiten directamente a la matriz, disminuyen las propiedades mecánicas del compuesto (Callister).

Por otra parte, los compuestos híbridos presentaron buenas propiedades mecánicas, debido a la presencia de fibra de vidrio como es el caso de la configuración Fc50-Fv50 la cual incrementó su módulo elástico con respecto a la matriz en un 51% y 103% para las fracciones del 0,15 y 0,20 respectivamente.

En la Fig. 6 se presentan los resultados del esfuerzo máximo a la flexión de las diferentes configuraciones de los compuestos híbridos.

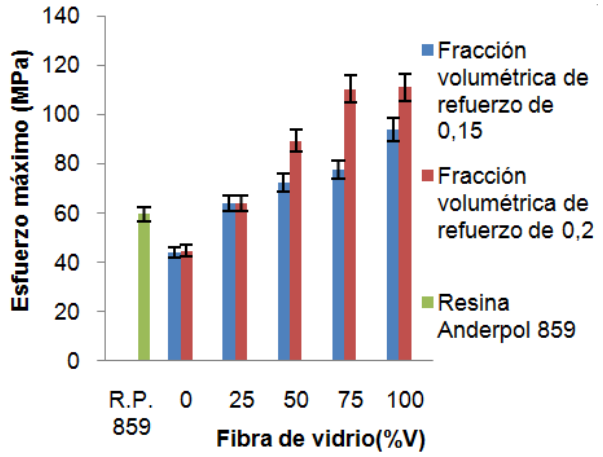


Figura 6. Esfuerzo máximo a flexión de los compuestos híbridos.

Se observa en la Fig. 6 que para una fracción volumétrica de refuerzo del 0,15, la mayor resistencia a la flexión la tuvo la formulación Fc0-Fv100 y la menor la Fc100-Fv0. Esta última presentó un esfuerzo menor en un 25% con respecto a la resina poliéster. Esto puede explicarse ya que las propiedades mecánicas de la fibra de coco son menores en relación a las de la matriz. En la formulación Fc75-Fv25, la presencia del 25% de fibra de vidrio en el refuerzo no mejoró el esfuerzo máximo con respecto a la matriz.

De igual manera, para la formulación Fc25-Fv75, el adicionar un 25% de fibra de vidrio en relación a la configuración Fc50-Fv50, casi no incrementó la resistencia del material a la flexión. Un efecto contrario se observó al incrementar la fracción volumétrica de refuerzo a 0,20. Las configuraciones Fc0-Fv100 y Fc25-Fv75, presentaron la mayor resistencia a la flexión. Además, la configuración Fc25-Fv75 con respecto a la formulación Fc50-Fv50, mejoró su esfuerzo máximo en 23,64%.

En la Tabla 2 se presentan los valores medios de deformación para las diferentes formulaciones.

Tabla 2. Deformaciones máximas a flexión de los compuestos híbridos.

	Deformación máxima (mm/mm)			
	Fracción volumétrica 0.15		**Fracción volumétrica 0.20**	
Formulación	**Promedio**	**Desviación Estándar**	**Promedio**	**Desviación Estándar**
R.P. 859	0.0412	0.0024	0.0412	0.0024
Fc100-Fv0	0.0360	0.0054	0.0282	0.0039
Fc75-Fv25	0.0299	0.0035	0.0253	0.0018
Fc50-Fv50	0.0312	0.0054	0.0274	0.0040
Fc25-Fv75	0.0298	0.0047	0.0305	0.0009
Fc0-Fv100	0.0356	0.0025	0.0338	0.0044

Con respecto a la deformación máxima, al igual que en los ensayos de tracción, la resina Anderpol 859, exhibió el mayor valor. Por otra parte, en la mayoría de los casos, las configuraciones híbridas presentaron las deformaciones más bajas en relación las configuraciones Fc100-Fv0, Fc0-Fv100.
En la Fig. 7 se muestran las curvas esfuerzo vs. deformación a la flexión para las diferentes configuraciones de refuerzo a

una fracción volumétrica de 0,20.

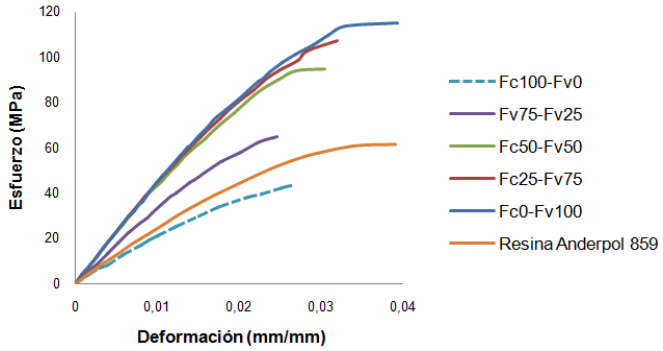


Figura 7. Curvas esfuerzo vs. deformación a flexión de las diferentes configuraciones de compuestos híbridos con fracción volumétrica de 0,20.

Al igual que en los ensayos de tracción se observó que el módulo elástico y esfuerzo máximo se incrementa a medida que aumenta la fracción de fibra de vidrio. Además, las curvas presentaron un tramo inicial lineal hasta aproximadamente la mitad del esfuerzo en la que el material sufriría deformaciones reversibles, seguido de un comportamiento no lineal hasta la fractura del mismo.

En la Fig. 8, se muestran las probetas a flexión utilizadas para los ensayos.

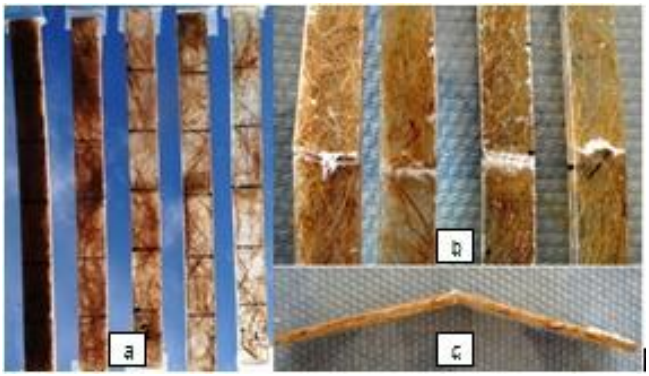


Figura 8. Probetas de flexión compuestos híbridos; a) Ensayadas; b) Acercamiento a la fractura; c) Vista lateral

Se observa que la falla del material se originó en la matriz y luego se trasladó a las fibras. Así, a pesar de existir una rotura del material, las fibras que no se rompieron unieron las dos mitades de la probeta fracturada.

3.3 Selección de la configuración y fracción volumétrica de refuerzo

Con base en los resultados analizados, se observó que las propiedades mecánicas como la rigidez y la resistencia aumentaron considerablemente al emplear un refuerzo con una fracción volumétrica de 0.20. Al mismo tiempo, el incremento de la concentración de fibra de coco dentro del refuerzo se tradujo en una reducción de la densidad del material, razón por la cual se escogió a esta fracción volumétrica.

Para la selección de la configuración de refuerzo, el método de criterios ponderados demostró que la configuración Fc50-Fv50 exhibió la mejor combinación de cantidad de fibra natural y buenas propiedades mecánicas, razón por la cual se la seleccionó para las siguientes etapas del proceso, tales como ensayos de impacto y fabricación de un prototipo.

3.4 Ensayos de impacto

En los ensayos de impacto el compuesto Fc50-Fv50 evidenció un aumento de 361% en la resistencia al impacto con relación a la matriz poliéster. Por otra parte, al compararlo con una matriz reforzada al 20% con fibra de vidrio se observó una disminución de 37% en la capacidad de absorción de energía de impacto, como se muestra en la Fig. 9.

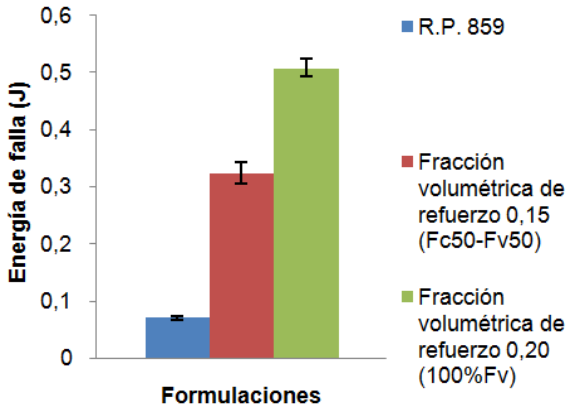


Figura 9. Energía absorbida por los materiales compuestos híbridos durante el ensayo de impacto.

Experimentalmente, se observó que a pequeñas alturas de caída de dardo las superficies de las probetas no presentaron visualmente ninguna señal de daño. Sin embargo, para alturas superiores a los 72 cm se notó en el punto opuesto al impacto, desde la aparición de microfisuras hasta la fractura de la probeta.

Se puede observar en la Fig. 10 las probetas de matriz poliéster y de compuesto híbrido ensayadas a impacto.

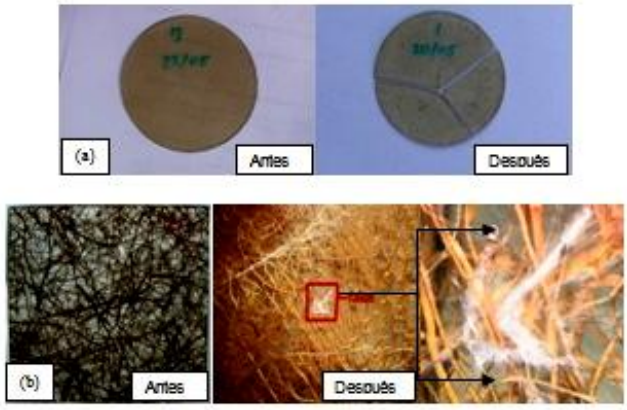


Figura 10. a) Probetas de matriz poliéster; b) Probetas de compuesto híbrido Fc50-Fv50 al 20% de refuerzo.

Para el caso de la matriz poliéster se aprecia una fragmentación total de la probeta debido a la fragilidad del material. Por otro lado, en el compuesto híbrido se observó la presencia de microfisuras y emblanquecimientos en la zona opuesta al impacto.

A impactos más severos el material presentó agrietamientos y separación de la capa de fibra de vidrio en la zona de impacto. A pesar de esto, el refuerzo impidió desprendimiento del material, ya que las fibras que no fallaron mantuvieron unido al mismo.

En la Fig. 11 se presentan todas las propiedades mecánicas del compuesto híbrido Fc50-Fv50 y se comparan con las propiedades de la matriz poliéster y la configuración Fc0-Fv100.

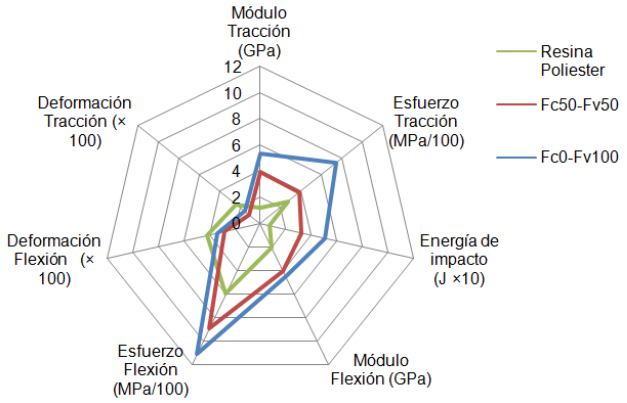


Figura 11. Gráfico multieje de las propiedades mecánicas exhibidas en las configuraciones de refuerzo para una fracción volumétrica de 0,20

Se observa que la configuración Fc50-Fv50 es superior en todas las propiedades a la matriz sin refuerzo. Con relación a la configuración Fc0-Fv100, el compuesto Fc50-Fv50, presentó menores propiedades mecánicas, sin embargo, estas se aproximaron en mayor grado a las propiedades exhibidas a la flexión por la configuración Fc0-Fv100. Es así, que el compuesto Fc50-Fv50 presentó mejores propiedades a la flexión que a la tracción. Esto sugiere la utilización del compuesto híbrido en aplicaciones en las que se requieran elevadas propiedades a la flexión, como es el caso de los paneles estructurales.

3.4. Evaluación de las propiedades mecánicas de tableros de compuesto híbrido

Las propiedades mecánicas presentadas por los tableros de compuesto híbrido se compararon con las propiedades de la madera contrachapada a espesores de 12 mm y 18 mm. El material compuesto híbrido con el 20% de refuerzo y configuración Fc50-Fv50, presentó excelentes propiedades incluso por encima de las exhibidas por la madera contrachapada. Así, el compuesto híbrido alcanzó una resistencia a la tracción superior a la madera de 12 mm en 35.8% y un 10.9% con respecto a la madera de 18 mm como se muestra en la Fig. 12. Cabe señalar que la desviación estándar de la resistencia a tracción del híbrido fue de aproximadamente 6,75 MPa.

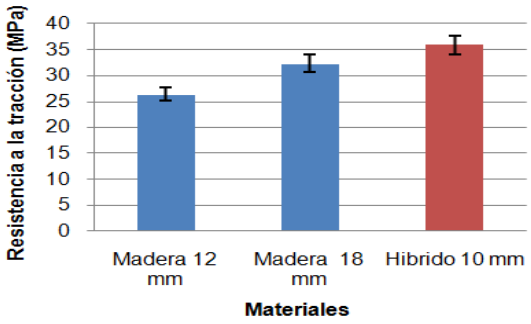


Figura 12. Comparación de la resistencia máxima a la tracción alcanzada por la madera contrachapada y el material híbrido Fc50-Fv50 reforzado al 20%

En la Fig. 13 se compara la resistencia máxima a la flexión alcanzada por la madera contrachapada y el material híbrido Fc50-Fv50 reforzado al 20%.

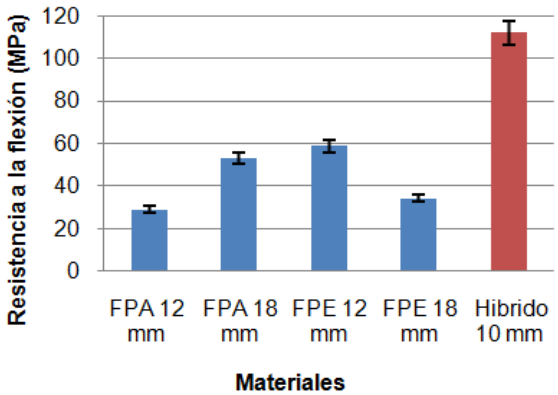


Figura 13. Comparación de la resistencia máxima a la flexión alcanzada por la madera contrachapada y el material híbrido Fc50-Fv50 reforzado al 20%

De acuerdo a la Fig. 13 se observa un comportamiento similar en los ensayos de flexión con una resistencia superior en 286.6, 112.5, 91 y 229.3 % con respecto a la madera con FPA (Fibra Paralela) 12 mm, FPA 18 mm, FPE (Fibra Perpendicular) 12 mm, y FPE 18 mm, respectivamente.

Para el caso del módulo elástico a la flexión este fue mayor en un 59% a la madera con FPA 12 mm y en un 20.5% a la madera FPE 18 mm. Por otra parte, con respecto a la madera con FPA 18 mm y FPE 12 mm disminuyó en 12.1 y 11.2 % cada uno como se muestra en la Fig. 14.

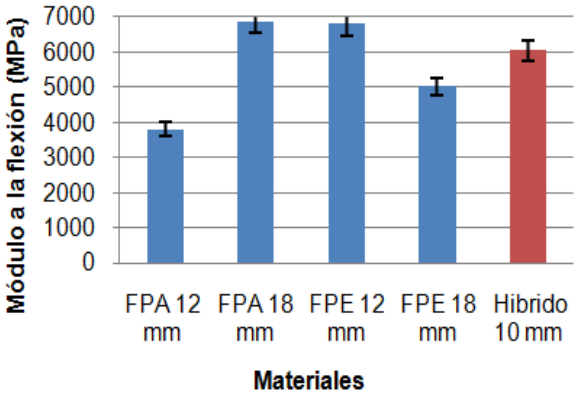


Figura 14. Comparación del módulo a la flexión alcanzado por la madera contrachapada y el material hibrido Fc50-Fv50 reforzado al 20%.

En la madera contrachapada se observó que la orientación de la fibra condicionó el desempeño mecánico de la madera, no así en el material híbrido, ya que al tener las fibras distribuidas aleatoriamente, favoreció el isotropismo de las propiedades mecánicas en el material.

Por otra parte, la densidad del material aumentó en un rango de 86-124% en relación a la madera de 12 y 18 mm. Esto se debe a la alta cantidad de resina necesaria para remojar las fibras de coco y a la baja presión de moldeo utilizada, lo cual impidió la salida de resina del molde.

Así también, se debe considerar que la densidad de la resina poliéster de 1,2 g/cm3 fue mayor al de la madera de 0,55-0,66 g/cm3, llegando en este caso a una relación de 2 a 1, lo cual incrementó el peso del compuesto.

3.2.5. Análisis de factibilidad técnica y fabricación de un prototipo.

Se observó que el uso de serruchos y sierras, no fue apropiado en vista de la alta resistencia del material lo cual generó resistencia al corte e hizo que las cuchillas al poco tiempo de uso terminen por destruirse. El uso de caladoras mejoró la facilidad de corte, sin embargo debido al material de las cuchillas estas empezaron a gastarse. Se recomienda emplear herramientas con carburo de tungsteno.

En las pruebas de perforación se observó ciertas delaminaciones en el material al ingreso y salida de la broca. Como solución a este inconveniente se recomienda emplear una broca mas afiliada, la cual crea una penetración gradual y reducir la velocidad del taladro a la salida de la broca (Mazundar).

Posteriormente, se aprovechó la perforación realizada con el taladro para encaminar un tornillo autoroscable. En el ingresó del tornillo se observó que la distribución al azar de las fibras en el material, potenció el agarre de las roscas. Por otro lado, al evaluar el uso de clavos se observaron despostillamientos en la superficie del material así como dificultad en la penetración debido a la alta resistencia conferida por las fibras de vidrio a la superficie. Este efecto no se observó con el uso de tornillos. En sí, el mecanizado planteó varios desafíos tales como:

- Los cortes del material crean discontinuidad en las fibras y alteran el rendimiento de la pieza
- Expone las fibras a productos químicos y la humedad
- La temperatura durante el corte puede exceder la temperatura de exotérmia de la resina ya que se produce un calentamiento local, lo cual podría degradar el material.
- La vida de las herramientas fue más corta debido a la naturaleza abrasiva del compuesto.
- La presencia de delaminaciones (separación de las capas) en la elaboración de prototipos.

En vista de la factibilidad técnica y disponiblidad de equipos elaboró el prototipo de un mueble mostrado en la Figura 13. Sin embargo, para fines industriales se recomienda realizar un estudio detallado de las pruebas de maquinado al material.

Figura 15. Mueble para dispositivos audiovisuales

4. CONCLUSIONES

La caracterización mecánica mostró que las fracciones volumétricas del 0,15 y 0,20 de refuerzo demostraron efectos similares en las propiedades mecánicas del material con incrementos del módulo elástico, resistencia y densidad al aumentar la fracción de fibra de vidrio y disminución de éstas con el incremento de fibra de coco. Se eligió la fracción volumétrica del 0,20 por demostrar propiedades mecánicas superiores a la fracción de 0,15.

Para el caso de los compuestos híbridos para una fracción volumétrica de refuerzo del 0,20, la mejor formulación de refuerzo fue la configuración Fc50-Fv50. Esta logró combinar características deseables en aplicaciones estructurales, tales como las buenas propiedades mecánicas y la baja densidad, razón por la cual se seleccionó a esta configuración para los ensayos de impacto y la fabricación de tableros.

En la configuración Fc50-Fv50, el módulo elástico (3960 MPa) y esfuerzo máximo a la tracción (38,56 MPa) aumentaron en un 231 y 40% con respecto a la matriz poliéster. En los ensayos de flexión, el incremento de las propiedades con respecto a la matriz fue de 104% para el módulo elástico (4094 MPa) y 51% para el esfuerzo máximo (89,23 MPa).

En los ensayos de impacto el compuesto Fc50-Fv50 evidenció con relación a la matriz poliéster un aumento de 361% en la absorción de energía. Por el contrario, al compararlo con una matriz reforzada al 20% con fibra de vidrio se observó una disminución de 37% en la capacidad de absorción.

Con relación a la madera contrachapada los tableros de compuesto híbrido presentaron resistencias a la tracción, superiores en un 38,9 y 10,9% con respecto a la madera de 12 mm y 18 mm, respectivamente. De igual manera la resistencia a la flexión se incremento en 287 y 113,91 % con respecto a la madera con fibras paralelas de 12 y 18 mm. Con relación a tableros de madera con fibras perpendiculares y espesores de 12 y 18mm el incremento fue de 91% y 229%, respectivamente. Cabe mencionar que pese a que la madera contrachapada y el compuesto obtenido tienen distinta naturaleza, se realizó una comparación entre estos materiales debido a que con este estudio se busca reemplazar la madera por este tipo de material.

La densidad del material fue de 1,23 g/cm3 y representó un aumento del 86% con respecto a la densidad de la madera 0,66 g/cm3.

El post-maquinado reveló facilidad en el manejo y conformado de piezas. Sin embargo, al compararlo con la madera, el material híbrido requirió de materiales de corte más resistentes. Adicionalmente, se observó un elevado desprendimiento de polvo, por lo cual es recomendable utilizar material de protección.

Sería recomendable profundizar el estudio de este tipo de material compuesto híbrido realizando ensayos de resistencia al desgaste. Además se podrían obtener los compuestos empleando un diferente método de procesamiento que permita tener más control del proceso y mayor reproducibilidad, como es el caso del moldeo por transferencia de resina (RTM).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) por el financiamiento para la realización de esta investigación en el marco de ejecución del proyecto PIC-08-493 “Desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones estructurales e industriales”.

REFERENCES

[1] W. Callister, "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales", Editorial Reverté, Buenos Aires, 2002, pp. 540-542,547, 556-558.
[2] T. Chou, "Microstructural design of fiber composites", Cambridge University Press, New York, 1992, pp. 231, 232.
[3] Ministerio de Agricultura y Ganadería, “Ecuador estimación de la producción", [Online] http://www.mag.com.ec, 2006 (Febrero, 2010).
[4] K. Mazundar, "Composites manufacturing", CRC- PRESS, Florida, 2002, pp.19-21.
[5] Mohanty et al., "Natural fibers, biopolymers, and biocomposites", Taylor y Francis Group, Boca Raton, 2005, pp. 40-47.
[6] Santa fe, et al., "Mechanical properties of tensil tested coir fiber reinforced polyester composites", Revista Matéria,15,(2),113, 2010.
[7] Vieria et al., "Interferencia da lavagem de fibras sobre o desempenho do sizing nas propriedades mecanicas em compositos hibridos vidrio/sisal " Revista Iberoamericana de polimeros, Vol 10, 4, 2009.

Electrospinning of Nanofiber Composite from Solution of Poly(vinylidene fluoride) / Carbon Nanotube

Nascimento, A. F.*; d´Ávila, M. A.*

**State University of Campinas, Faculty of Mechanical Engineering*
Campinas, Brazil (Tel: 55-19-3521-3328; e-mail: anafn@fem.unicamp.br)

Resumen: *El artículo se dispone a tratar la inclusión de nanotubos de carbono como adictivo en una solución polimérica de poli(fluoruro de vinilideno) para ser utilizada en "electrospinning". La manta obtenida fue analizada morfológicamente por microscopia electrónica de barrido (SEM). La conductividad de la solución también es un parámetro importante que es considerado en el análisis de resultados de la manta obtenida y en el aparecimiento de "beads". La conductividad de la solución y la morfología de la manta obtenida mediante "electrospinning" están influenciados por la concentración de nanotubos de carbono.*

Palabras clave: *Electrospinning, Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), Nanotubo de Carbono (CNT), Nanofibra, Morfología, Conductividad, Beads.*

Abstract: *This article proposes the inclusion of carbon nanotube additive in the polymeric solution of poly(vinylidene fluoride) to use it on the electrospinning process to obtain a mat which structure was morphologically analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The solution conductivity is also an important considered parameter on final result analysis of the obtained mat and the appearance of beads. The conductivity of the solution and the morphology of the mat obtained by electrospinning are related by the influence of the carbon nanotube concentration.*

Keywords: *Electrospinning, Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF), Carbon Nanotube (CNT), Nanofiber, Morphology, Conductivity, Beads.*

1. INTRODUCTION

Electrospinning is a methodology to obtain nanofibers, inducing the stream solution to form jets due to high voltage applied [18]. Polymer from different molecular weight or composite are used and they can influence the formation of the droplet on the tip of the needle and Taylor´s cone, and the characteristics of the mat. When a high voltage is applied, the electrical force (F_E) and the gravitational force (F_G) work against the surface tension (F_γ) [2]:

$$F_\gamma = F_E + F_G \quad (1)$$

A problem that occasionally happens is the whipping instability that increases the surface area of the jet and decrease the charge density over the surface, caused by stronger fields. Stable regime can be obtained when electrical repulsive force overcomes weaker forces of surface tension, forming the jet toward the collector [2].

The experimental diagram (see Fig. 1) shows as a didactic way the scheme in the Fig. 3. The obtained fibers at the collector mainly depend on the parameters of the polymeric solution in the syringe, which will form the jet, and the parameters of the electrospinning process, which involve solution feed rate, diameter of the needle, distance between the collector and the tip of needle, applied voltage, and environment conditions during the test [9],[22].

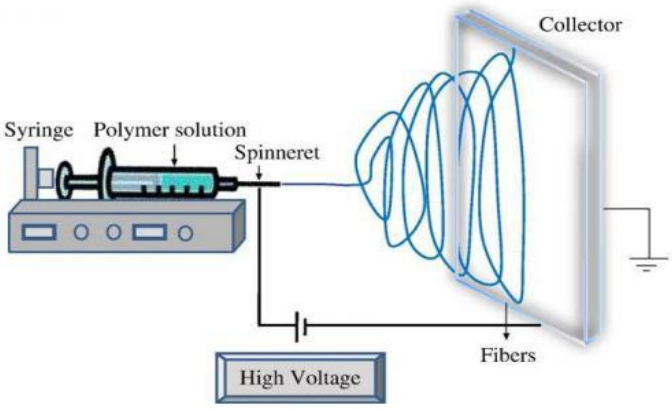


Figure 1. Diagram of electrospinning apparatus [3].

The polymeric solution is inserted in the syringe. The pump is responsible to push it against the collector and input the solution feed rate, the diameters of the syringe and the needle.

The spinneret is formed due to high potential difference between the tip of the needle (positively charge electrode) and the collector (negatively charge electrode), when finally the fibers will be collected, forming a mat (see Fig. 2).

Although it is known for years, the recent development and study could obtain different applications using polymer nanofibers, as piezoelectric and biochemical sensors, and industrial application with nano electronic devices, with capacity to generate electrical charges when stress is applied [4],[16].

The conductivity of PVDF is one of the most important characteristics of this polymer because of the piezoelectric property, innumerous applications developed as medical and sensor devices [10]. There are four possible formed phases at the crystallization of the PVDF can form. Non-polar α phase can be transformed into the polar β phase through mechanical stretching at elevated temperature. Phases β, γ, and δ are polar, and β form is the most important phase for piezoelectric, suitable for sensor application due to its low density, flexibility and elastic modulus [1].

Figure 2. Mat formed through electrospinnig test.

Carbon nanotubes have been used as medical as microelectronic applications [20]. They can be differenced by the number of walls which compose their structure (SWCNT, DWCNT, MWCNT), the inner and outer diameters, factors that influence their weight and density [17]. Electrospinning of PVDF/CNT can result in interfacial interaction, and lead to β phase effect and change in the orientation of crystalline phase [12].

The effect of solutions with different concentrations of PVDF with Dimethylformamide (DMF) and DMF/Acetone were verified on the electrospinning, indicating a fiber diameter decrease with addition of acetone to the solution [6].

The formation mechanism of β-phase in PVDF/CNT composite was studied, using sonication proceeding, based on theoretical calculations and experimental results [23].

Some imperfections on the morphology of the mats influenced by solution or process parameters can be detected. One of the most common is the beads formation, caused by lower concentration of polymer in the solution, or the composition of the solvents [11],[13].

Electrospun structure properties of PVDF/DMF with carbon nanotubes were analyzed and the percolation threshold for the insulator-to-conductor transition defined [21].

The parameters of solution such as the ratio of DMF/acetone and polymer concentration, and process parameters influence the formation of nanofibers [7].

In the present work, the morphological characterization of a nanostructure membrane of a composite Poly(vinylidene fluoride) / Carbon Nanotube nanofiber obtained from electrospinning method and the conductivity of its solution are studied. The effect of the addition of CNT on the composite is verified by measuring the conductivity of the solution and analyzing the morphology of the mat formed by nanoscale fibers, influenced by defined electrospinning process parameters.

2. MATERIALS AND METHODS

Materials

It was used poly(vinylidene fluoride) (PVDF), supplied by Solef 11010/1001, Solvay do Brasil Ltda, and solvents Dimethylformamide (DMF) and Acetone purchased from Synth.

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) supplied from CNT Co. Ltd. (Korea) were treated by reflux technique and magnetic stirring, after cooling down to room temperature, they were vacuum-filtered and washed with deionized water until the filtrate reach a neutral pH. The treated multiwall carbon nanotubes were dried in vacuum system at room temperature for 24 hours. The morphology was obtained using Transmission Electron Microscopy (Carl Zeiss CEM-902) to determine their diameter, which varies from 10 nm to 40 nm and Scanning Electron Microscopy (FEI NanoLab200) to their length, smaller than 5 μm.

The concentration of PVDF is 16 wt %, and the proportion of solvents is 3:1 for DMF:Acetone. The CNT content was varied from 0 to 0.46 wt %, and five different solutions were obtained, according to Table 1.

Method

The first step, different concentrations of solvents and polymer for the solution of neat PVDF sample were defined. The second step, the solution was used at electrospinning test, adopting different process parameters. The analysis of the obtained mat under Scanning Electron Microscopy (SEM) indicated the successful solution and process parameters by appearance of nanofibers. The third and final step, the solutions containing CNT was also tested, maintaining the same solution and electrospinning parameters.

The sonication method (Sonics, model Vibracell, tip Hielscher UPS 200S, 750 Watt, 20 kHz, 37% amplitude) was used to obtain CNT dispersed in the solution, for 15 minutes. Afterwards, the polymer was dissolved in a magnetic shaker for 4 hours. This solution was sonicatted for 5 minutes more, then it was shaked for 14 hours [12].

Finally the solution was put in a 10 mL syringe, with a mm needle for the electrospinning test. The parameters

of the process are feed rate 0.4 mL/h, the needle tip to the collector is 18 cm, voltage of 18 kV. A schematic electrospinning test is shown in Fig. 3.

Figure 3. Scheme of electrospinning test.

Table 1. Samples of PVDF/CNT.

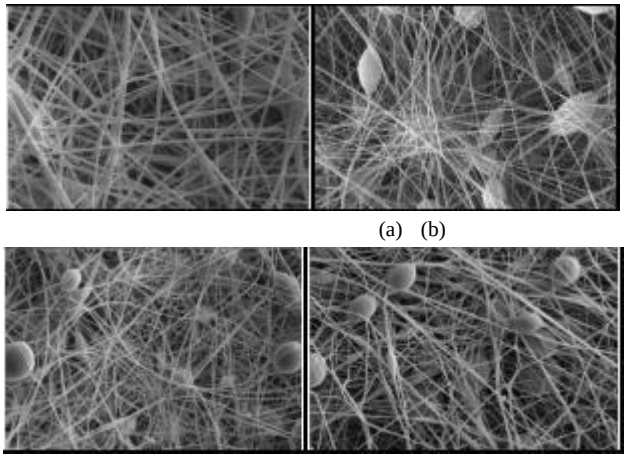
Sample	Compound
Sample 01	Neat PVDF
Sample 02	PVDF+0.05 wt% CNT
Sample 03	PVDF+0.11 wt% CNT
Sample 04	PVDF+0.23 wt% CNT
Sample 05	PVDF+0.46 wt% CNT

3. ANALYSIS

As a result, images of the mats (see Fig. 4) obtained by electrospinning from five different concentration of CNT are introduced by utilizing the Scanning Electron Microscopy (SEM) (Zeiss, model EVO/MA 15).

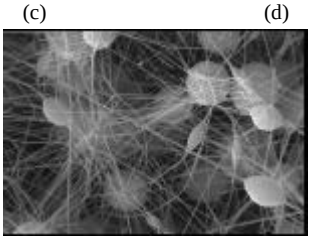
From the images (see Fig. 4) and the utilization of Image J software is possible to introduce an average and standard deviation of nanofiber diameters from the mats produced (see Fig. 5).

Higher CNT concentration in polymeric solution is a cause factor to fiber diameter reduction because of its conductivity increase (Table 3), as also discussed in [8].



(a) (b)

(c) (d)



(e)

Figure 4. Micrograph of the morphology of PVDF/CNT with different concentrations of carbon nanotube (a) neat PVDF; (b) 0.05% CNT; (c) 0.10% CNT; (d) 0.23% CNT; (e) 0.46% CNT. The length of the horizontal edge of each of the images is 1 μm long.

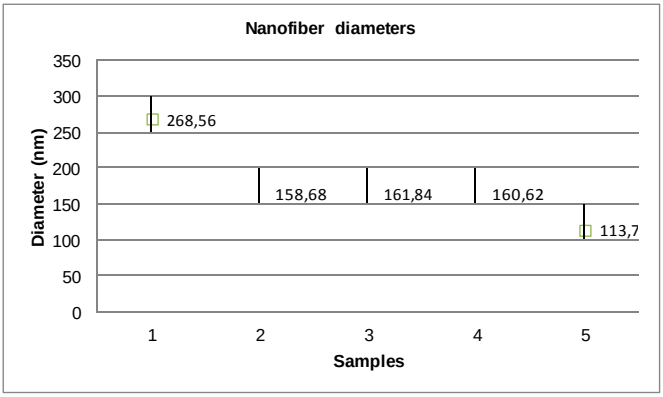


Figure 5. Diameters of fiber mat of PVDF/CNT samples.

The solution of each sample (Table 1) was then characterized, defined its density, surface tension and conductivity. The densities were obtained through a 5 mL pycnometer, taking its empty weight and with the solution.

The surface tension test was done at the tensiometer Attension Theta, and the values were obtained (see Table 2).

CNT density is a function of its number of walls and outer diameter [17], in this case between 10 nm and 40 nm. The final solution density is composed of solvents density, 0.79 g/cm^3 of acetone and 0.94 g/cm^3 of DMF based on [2], CNT density, around 1.74 g/cm^3 as in [15] and PVDF which is very close to the CNT. Low variation of solution density measurements is due to pycnometer use uncertainty and low CNT concentration in solution.

The solution conductivity varies with the temperature. At ambient temperature, these values vary with different nanotube concentrations.

The electric conductive test was done with the conductivimeter Analion C708 – PLUS, 0.1 μS resolution, 200 μS scale, ±1.5% reading precision, using the cell C801/1 Analion, with constant 1 cm^{-1}, building of boron silicate and with electrodes of platinum. First of all, verification was done with KCl standard solution, obtaining conductivity of 1.413 μS. The mean conductivity values from three different measures, as shown in Table 3.

The functionalized carbon nanotube used in the experiments is a factor that can be considered to no significant increase of solution conductivity because of its high oxidation treatment.

Due to its functionalization, CNT shows higher superficial area caused by defects. Besides that, this factor also influences the percolation threshold increase, shifting it to higher concentrations [5]. The electrical behavior can be explained by percolation theory [10] and CNT exhibit low

dispersibility in organic solvents, in this case acetone and DMF [19]. Including that, no significant CNT agglomeration at fiber surface was observed, though obtained by [14].

Table 2. Solution density and surface tension of different CNT concentrations.

Solution	Density (g/mL)	Surface tension(mN/m)
Neat PVDF	0.9769	30.60±0.08
PVDF+0.05 wt% CNT	1.0178	31.53±0.08
PVDF+0.11 wt% CNT	1.0134	31.45±0.17
PVDF+0.23 wt% CNT	1.0317	31.89±0.06
PVDF+0.46 wt% CNT	1.0042	31.05±0.06

Table 3. Solution electrical conductivity of different NTC concentrations.

Solution	Condutivity (μS/cm)
Neat PVDF	2.7
PVDF+0.05 wt% CNT	2.6
PVDF+0.11 wt% CNT	3.0
PVDF+0.23 wt% CNT	3.4
PVDF+0.46 wt% CNT	3.7

4. CONCLUSION

It was adopted defined conditions to electrospinning mats, so the V/d (tension/distance) is equal to 1 (18kV/18cm) to the samples. The surface tension and gravity forces didn´t vary significantly, so the formed jet during the electrospinning was basically influenced by electrical force due to introduction of CNT in the solution and its increased conductivity.

The determination of the electrospinning parameters and the related instability of the jet of polymer solution vary according to solution parameters. The charge of the electrospinning liquid jet, present on its surface, can influence the diameter of the fiber, taking sample 1 as a reference. The consequence of a higher electric force is a reduction of diameter mainly at higher percentage of the additive (0.46wt% CNT concentration) sample 5, although a decrease of diameters also can be verified at sample 2 to sample 4.

Beads are observed whatever the percentage of nanotubes in the solution, increasing with its concentration, indicating instability of the jet because of the voltage applied, which can be reduced, adjusting electrospinning parameters. The whipping instability is one of the responsible factors involved with fiber formation, and its occasion takes a reduction on the nanofiber dimension.

5. ACKNOWLEDGMENT

A. F. Nascimento and M. A. d´Ávila thanks the Chemical Institute of Campinas University, especially for Diego Stéfani, by the supplied carbon nanotube.

REFERENCES

[1] ALMASRI, Atheer, et al. Characterization of Solution-Processed Double-Walled Carbon Nanotube/Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 293, pp. 123-131, 2008;

[2] ANDRADY, Anthony L. (2008). *Science and technology of polymer nanofibers*. [Online]. Available: http://www.wiley.com/;

[3] BHARDWAJ, N., KUNDU, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, vol. 28, pp. 325-347, 2010;

[4] BURGER, Christian, et al. Nanofibrous materials and their applications. *Annu. Rev. Matter. Res.*, no. 36, pp. 333-368, 2006;

[5] CARABINEIRO, Sónia AC, et al. Effect of the carbon nanotube surface characteristics on the conductivity and dielectric constant of carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites. *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, pp. 1-5, 2011;

[6] COSTA, L. M. M., et al. Effect of Solution Concentration on the Electrospray/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF, *Materials Science and Applications*, vol. 1, pp. 247-252, 2010;

[7] COZZA, Erika Simona, et al. On the electrospinning of PVDF: influence of the experimental conditions on the nanofiber properties. *Polymer International*, vol.62, pp. 41-48, 2013;

[8] CRAMARIUC, Bogdan, et al. Fiber diameter in electrospinning process. *Journal of Electrostatics*, vol. 71, p. 189-198, 2013;

[9] DEITZEL, J. M., et al, The effect of processing variables on the morfology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, no. 42, pp. 261-272, 2001;

[10] FERREIRA, A., et al. Electromechanical performance of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites for strain sensor applications. *Sensors and Actuators A*, no. 178, pp. 10-16, 2012;

[11] FONG, H., et al, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, vol. 40, pp. 4585-4592, 1998;

[12] HUANG, Shu, et al, Electrospinning of Polyvinylidene Difluoride with Carbon Nanotubes: Synergistic Effects of Extensional Force and Interfacial Interaction on Crystalline Structures, *American Chemical Society*, vol. 24, no. 23, pp. 13621-13626, 2008;

[13] HUANG, Z. M., et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 2223-2253, 2003;

[14] KANG, Minsung, JIN, Hyoung-Joon. Electrically conducting electrospun silk membranes fabricated by absorption of carbon nanotubes. *Colloid Polym Sci*, vol. 285, p. 1163-1167, 2007;

[15] KIM, S. H., et al. Density measurement of size selected multiwalled carbon nanotubes by mobility-mass characterization. *Carbon*, vol. 47, p. 297-302, 2009;

[16] KONKA, H. P., "Characterization of composite piezoelectric materials for smart joint applications", Master dissertation, Department of Mechanical Engineering, Louisiana State University, 2010;

[17] LAURENT, Ch., et al, The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter, *Carbon*, vol. 48, pp. 2989-2999, 2010;

[18] LI, Dan, XIA, Younan, Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel, *Advanced Materials*, vol. 16, n. 14, pp. 1151-1170, 2004;

[19] NASEH, M. Vesali, et al. Funcionalization of Carbom Nanotubes Using Nitric Acid Oxidation and DBD Plasma. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, p. 66-68, 2009;

[20] QUINTANA, René R. Balandrán, et al. Nanotubos de carbono y Bionanotecnología. Interciencia, vol. 33, no. 5, pp. 331-336, 2008;

[21] SEOUL, Chang, et al, Electrospinning of Poly(vinylidene fluoride)/Dimethylformamide Solutions with Carbon Nanotubes, *Journal of Polymer Science*, vol. 41, pp. 1572-1577, 2003;

[22] VRIEZE, S. De, et al. The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal Mater Science*, vol. 44, pp. 1357-1362, 2009;

[23] YU, Shansheng, et al. Formation Mechanism of β-Phase in PVDF/CNT Composite Prepared by the Sonication Method, *Macromolecules*, vol. 42, pp. 8870-8874, 2009.

Restricciones y un Posible Modelo Para la Génesis de los Magmas del Volcán Pululahua (Ecuador)

Andrade D.*; Martin H.; Monzier M.*****

**Escuela Politécnica Nacional, Instituto Geofísico*
Quito, Ecuador (e-mail: dandrade@igepn.edu.ec)
*** Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans*
Clermont-Ferrand - France (e-mail: h.martin@opgc.univ-bpclermont.fr)
**** Institut de Recherchepour le Développement, Laboratoire Magmas et Volcans*
Clermont-Ferrand – France

Resumen: *Las composiciones químicas de unas rocas de los volcanes Pululahua y Casitahua, se han utilizado para probar una metodología que permite modelar las posibles fuentes y procesos de formación de los magmas. La metodología requiere hacer un balance de masas entre los óxidos mayores de una roca "madre" y una "hija", cuyos resultados deben ser validados luego mediante el modelaje del comportamiento de los elementos en traza. La aplicación de este método sugiere que los magmas del Pululahua no se formarían mediante ninguno de los modelos petrogenéticos simples, sino que se requeriría un modelo complejo que incluiría: 1) La fusión parcial de la corteza subducida con la producción de un magma adakítico; 2) El metasomatismo de la cuña del manto por el magma adakítico; 3) La fusión parcial de la cuña del manto metasomatisada. Este proceso permite también explicar las composiciones químicas, así como las variaciones espaciales y temporales, de los magmas de los volcanes Mojanda-FuyaFuya, Cayambe y Reventador.*

Palabras clave: *Pululahua, magmas, subducción, petrogénesis, fusión parcial.*

Abstract: *The chemical compositions of samples from Pululahua and Casitahua volcanoes have been used to test a methodology for modeling the possible magma-sources and the formation processes. This methodology requires a major-oxides mass-balance between a "mother" and a "daughter" compositions, whose results must be validated through the modeling of trace element behavior. The application of such methodology suggests that the magmas from Pululahua are not formed under any of the simple petrogenetic models, but instead it requires a more complex process including: 1) The partial melting of the subducted oceanic crust with adakitic magma production; 2) Metasomatism of the mantle-wedge by the adakitic magma; 3) Partial melting of the metasomatised mantle-wedge. This process also explains the chemical compositions, as well as the temporal and spatial variations, of the magmas from Mojanda-FuyaFuya, Cayambe and Reventador.*

Keywords: *Pululahua, magmas, subduction, petrogenesis, partial melting.*

1. INTRODUCCION

Las zonas de subducción son regiones de la Tierra donde una corteza oceánica se introduce en el manto terrestre luego de pasar por debajo de otra corteza oceánica o de una corteza continental [31], [32]. Las zonas de subducción se caracterizan por su fuerte actividad sísmica y por su frecuente actividad volcánica [31], [32].

Los procesos de formación de los magmas de las zonas de subducción han sido estudiados de forma cuantitativa durante las últimas cuatro décadas. Todos los modelos propuestos invocan la fusión parcial de rocas pre-existentes, si bien el lugar y las condiciones bajo las cuales dicha fusión ocurre son variadas. Así, el módelo estándar de Tatsumi [28] indica que: las peridotitas de la cuña del manto (Fig. 1a), al entrar en contacto con fluidos acuosos originados por deshidrtación de la corteza oceánica subducida, estarían en condiciones físicas y químicas propicias para fundirse parcialmente y formar magmas basálticos [28], [26].

Otros modelos simples pero menos convencionales indican que, bajo condiciones especiales, los magmas podrían formarse por fusión parcial de: a) la propia corteza oceánica subducida [5], [16]; y, b) la litósfera sub-continental profunda de composición basáltica [2], [25] (Fig. 1a). En estos dos últimos casos, sin embargo, los magmas formados serán de composición andesítica o dacítica.

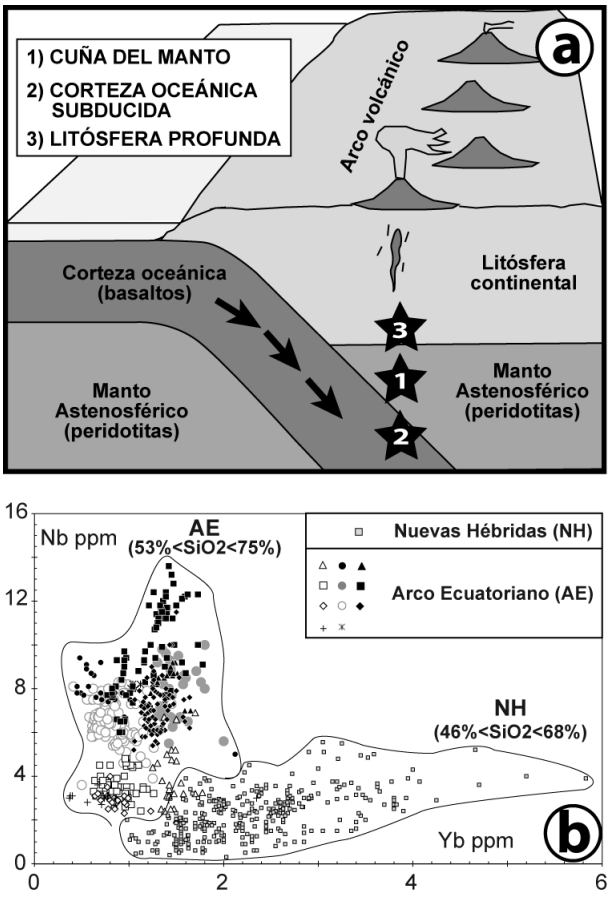


Figura 1. a) Esquema de una zona de subducción (*Fuente: elaboración propia*); b) Comparación geoquímica entre los arcos de las Nuevas Hébridas y del Ecuador (*Fuente: [23]*)

El volcanismo observado en el Ecuador continental corresponde al de una zona de subducción (Fig. 1b), pero varios trabajos recientes sugieren que un modelo estándar simple no sería suficiente para explicar las características químicas observadas en los magmas del arco volcánico Ecuatoriano [10], [23], [11].

En el presente trabajo, se toma el ejemplo del volcán Pululahua para probar modelos de génesis de magmas en arcos volcánicos. El objetivo es determinar de forma cuantitativa los procesos que permitan explicar las características químicas observadas en las rocas del volcán Pululahua y luego probarlos en otros volcanes del Ecuador.

2. EL VOLCÁN PULULAHUA

2.1 Posición geodinámica

La subducción en el Ecuador está compuesta por la placa oceánica de Nazca y la placa continental Sudamericana (Fig. 2a). El segmento de la placa de Nazca que se subduce bajo el Ecuador tiene una edad de entre 22 y 12 Ma y se caracteriza además por contener a la cordillera asísmica de Carnegie, que ha sido emplazada por la actividad del punto caliente de las Galápagos dando lugar a una gran prominencia topográfica en el fondo oceánico (Fig. 2a) [14], [20].

Medidas de GPS han mostrado que la placa Nazca se desplaza en dirección N100° a una velocidad de ~57 mm/año con respecto al Bloque Nor-Andino [6], [29]. Además, varios análisis de la sismicidad en el Ecuador muestran que la placa Nazca se subduce con un ángulo de entre 25° y 30° [9], por lo que se encontraría a una profundidad de entre 100 y 130 km por debajo de la zona donde se desarrolla actualmente el Arco Volcánico Ecuatoriano (Fig. 2a).

El inventario más reciente del Arco Volcánico Ecuatoriano indica que se contabilizan 84 edificios [4]. En base de su posición y de las características químicas de sus magmas, los volcanes del Arco Ecuatoriano han sido subdivididos en tres filas paralelas [17]: 1) el Frente Volcánico, 2) el Arco Principal, y 3) el Tras-Arco. El volcán Pululahua forma parte del Frente Volcánico. A su misma latitud, se encuentran los complejos volcánicos de Mojanda-FuyaFuya y Cayambe en el Arco Principal, y el Reventador en el Tras-Arco (Fig. 2b).

2.2 Geología y estructura

El volcán Pululahua se encuentra compuesto por cuatro unidades estratigráficas y estructurales mayores: 1) Los domos de lava y brechas pre-caldera antiguos; 2) Los domos de lava y brechas pre-caldera jóvenes; 3) Los depósitos syn-caldera; 4) los domos de lava y brechas post-caldera (Fig. 3).

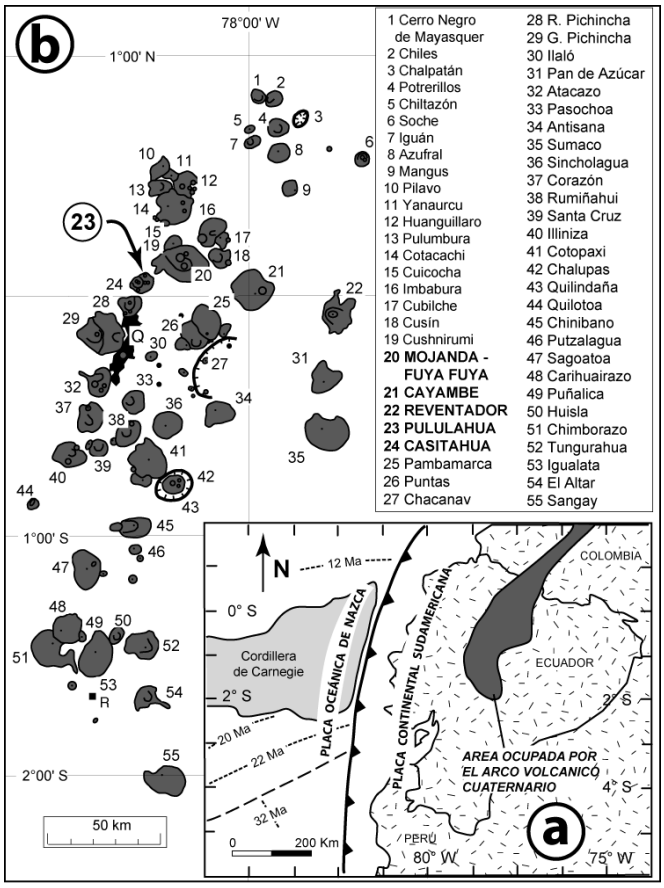


Figura 2. a) Esquema de la subducción en Ecuador; b) Distribución de los volcanes cuaternarios del arco Ecuatoriano. *Fuente: elaboración propia*.

Estudios precedentes [1] han mostrado que ambas unidades pre-caldera fueron emplazadas en el Pleistoceno tardío, entre ~160 y ~12 ka AP, mientras que las unidades syn- y post-caldera, fueron emplazadas entre 2500 y 2200 aAP.

Antes de la existencia del Pululahua, el único vestigio de volcanismo en la zona está representado por el edificio del volcán Casitahua. Se desconoce el periodo de tiempo durante el cual el Casitahua estuvo activo, pero es sin duda más antiguo que el Pululahua [1] (Fig. 3). Debido a su cercanía, se puede considerar al Casitahua como un antecesor del Pululahua, formando ambos un solo complejo volcánico.

Muestras de roca correspondientes al Casitahua y a las cuatro unidades estratigráficas del Pululahua han sido analizadas químicamente y se han obtenido sus contenidos en óxidos mayores (%peso) y en varios elementos en traza (ppm), incluyendo elementos de tierras raras ligeros (LREE, por sus siglas en inglés), elementos de tierras raras pesados (HREE), elementos litófilos de radio iónico grande (LILE) y elementos de alta fuerza de campo (HFSE) (Tabla 1). Según el esquema de clasificación de roca volcánicas de Peccerillo y Taylor [19], todas las rocas caen dentro del rango de las Andesitas y las Dacitas, con rangos de variación de SiO2bastante restringidos (61% <SiO < 65%).

2

3. MODELOS PETROGENETICOS

3.1 Metodología del modelaje

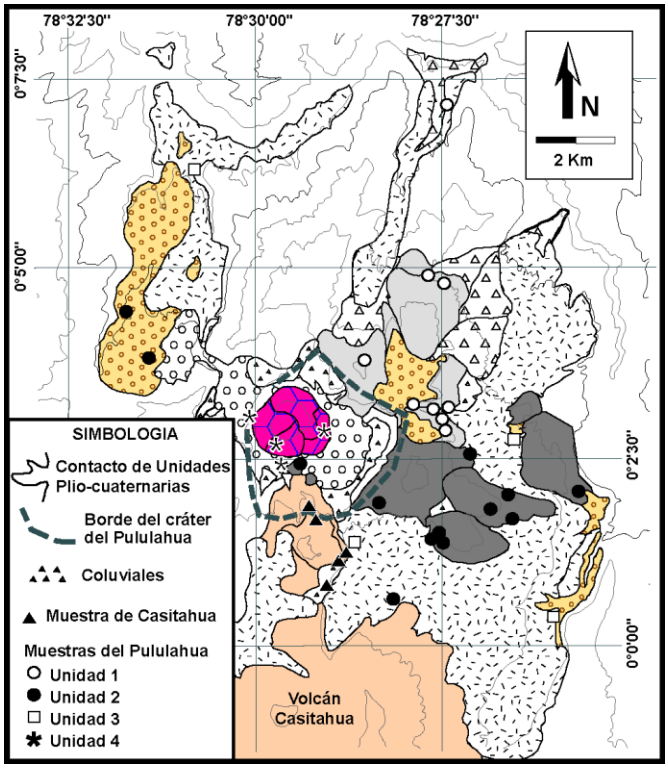


Figura 3. Mapa geológico simplificado del volcán Pululahua, con los sitios donde se han tomado muestras de roca para el presente estudio.
Fuente: elaboración propia.

Los modelos petrogenéticos tienen por objetivo determinar los procesos necesarios para obtener la composición química de las rocas diferenciadas observadas en superficie. Dos de los procesos más comunes son la *fusión parcial* y la *mezcla de magmas*, los cuales son modelados de formas distintas.

La fusión parcial se modela, en primer lugar, mediante un balance de masas entre una "roca madre" (hipotética) y una "roca hija" (observada), tomando en cuenta únicamente los óxidos mayores y usando un ajuste por mínimos cuadrados [31]. Esto permite obtener la composición mineralógica de un "residuo de fusión", así como la "tasa de fusión" necesarios para que el balance de masa sea lo menos erróneo posible.

Debido a la cantidad de variables involucradas, casi siempre se encuentran varias soluciones para el balance de masas, pero generalmente solo unas pocas son geológicamente realistas. Si el balance entre roca madre e hija produce un residuo y una tasa de fusión realistas, se considera a esa roca madre como potencial candidata para el modelo petrogenético.

En segundo lugar, se prueba la validez de los resultados obtenidos con los óxidos mayores mediante el modelaje del comportamiento característico que tienen los diferentes tipos de elementos en traza (LREE, HREE LILE o HFSE) durante la fusión parcial [31]. Para esto se utilizan los resultados obtenidos en el balance de masas (residuo y tasa de fusión) y las composiciones químicas y mineralógicas de las respectivas rocas madre (hipotéticas).

Tabla 1. Resumen de las composiciones químicas de las rocas estudiadas.
Fuente: elaboración propia

	Casitahua (N=5)			**Pululahua (N=50)**		
	Máx.	**Mín.**	**Prom**	**Máx.**	**Mín.**	**Prom**
SiO2	63,96	61,23	62,31	64,93	61,89	63,13
TiO2	0,57	0,50	0,54	0,59	0,4	0,53
Al2O3	16,32	15,81	16,07	17,36	16,28	16,84
Fe2O3	6,78	5,37	6,15	6,26	4,62	5,7
MnO	0,11	0,09	0,10	0,09	0,07	0,08
MgO	4,37	2,85	3,72	3,42	1,59	2,66
CaO	6,02	5,19	5,72	5,97	4,87	5,53
Na2O	4,38	3,91	4,13	4,77	4,09	4,39
K2O	1,21	1,07	1,13	1,1	0,9	1
P2O5	0,14	0,13	0,13	0,18	0,12	0,14
LOI	0,25	0,02	0,14	2,11	-0,08	0,54
Sc	18,5	13,2	16,5	15	8	12,85
V	150	110	129,6	143	88	125,2
Cr	210	86	146	111	5	52,63
Co	23	16	20	20	10	15,33
Ni	55	29	45,2	38	5	19,9
Rb	20	17	18,7	19	13	15,7
Sr	408	380	395,6	500	433	464,9
Y	14	12	13	11,5	8,7	10,6
Zr	105	88	99,6	87	37	77,2
Nb	3,4	2,6	3,1	3,3	2,3	2,88
Ba	590	520	542,4	545	446	490,9
La	10,5	8	8,9	8,2	7	7,6
Ce	20	15,5	17,6	17,5	15	15,7
Nd	12	9,5	10,5	11,5	9	10
Sm	2,55	2,20	2,3	2,7	1,95	2,28
Eu	0,81	0,65	0,73	0,77	0,63	0,71
Gd	2,70	2,30	2,5	2,8	1,85	2,34
Dy	2,40	2,05	2,21	2	1,6	1,83
Er	1,40	1,20	1,27	1,15	0,8	1
Yb	1,35	1,15	1,24	1,03	0,67	0,94
Th	1,75	1,50	1,59	1,35	0,9	1,13

Con estos datos se calcula el contenido químico teórico en elementos en traza que tendría una roca hija obtenida bajo las condiciones de fusión parcial (residuo y tasa de fusión) de la roca madre.

Estos cálculos se hacen individualmente para cada elemento en traza, dado que su comportamiento durante la fusión parcial está gobernado por su coeficiente de distribución global

$$D = \Sigma_{(i=1,n)}(x_i * K_D) \quad (1)$$

dondex_i es la fracción del mineral "i" en el residuo de fusión y K_D es el coeficiente de partición entre el líquido producto de la fusión (roca hija observada) y el mineral "i" [15]. El contenido CLen un elemento traza cualquiera de la roca hija hipotética se calcula mediante la expresión

$$CL = (Co/F)*(1-(1-F)^{(1/D)}) \quad (2)$$

que representa el proceso de fusión parcial, donde Co es el contenido del elemento en la roca madre y F es la tasa de fusión parcial. Si a partir de una roca madre hipotética se pueden producir composiciones químicas calculadas que sean similares a las observadas en la naturaleza, entonces se la puede considerar como parte del modelo petrogenético.

La mezcla de magmas es un proceso que se modela de manera más simple. Solamente es necesario conocer las composiciones químicas (óxidos mayores y trazas) y los porcentajes de cada magma en la mezcla final. Luego se hace simplemente una adición de los componentes respectivos tomando en cuenta su porcentaje correspondiente.

Tabla 2. Resumen de las composiciones químicas de las rocas rocas madres escogidas para el modelo petrogenético simple. *Fuente: [12], [30].*

	KLB 1	**BPC**	**EC 1014**	**PUL 6B**
SiO_2	44,4	50,20	51,91	61,93
TiO_2	0,2	1,20	1,44	0,55
Al_2O_3	3,6	15,20	15,36	16,93
Fe_2O_3	8,9	11,50	8,46	6,07
MnO	0,1	0,00	0,12	0,09
MgO	39,1	7,50	6,22	3,18
CaO	3,4	11,30	10,91	5,79
Na_2O	0,3	2,70	5,06	4,34
K_2O	0	0,20	0,29	0,94
P_2O_3	0	0,10	0,23	0,18
Total	100	99,90	100,00	100,00
V	86	298,77		133
Cr	3083	344,24	257	84
Co	104	47,68	28	17
Ni	1866	100,09		26
Rb	0,1	10,18	9,4	15,4
Ba	4,1	132,44	60	446
Nb	0,15	5,52	9	2,7
Sr	11,5	172,29	194	488
Zr	6,3	60,43	118	80
Y	4,7	23,79	24,1	11
La	0,06	3,71	7,7	7,2
Ce	0,41	9,15	18,4	15,5
Nd	0,8	7,26	12,6	9,5
Eu	0,15	0,92	1,24	0,7
Dy	0,86	3,88		1,85
Er	0,62	2,46		1
Yb	0,62	2,29	0,19	1,01

3.2 Utilización de un modelo petrogenético simple

En vista del entorno geodinámico del Pululahua, es decir una zona de subducción, tres rocas pueden ser probadas inicialmente como "madres" de sus magmas: 1) una peridotita fértil de la cuña mantélica [28]; 2) un basalto de la placa Nazca subducida [5]; y, 3) una composición máfica de la corteza continental inferior [2].

Para realizar los cálculos de fusión parcial de estas rocas madres, se ha seleccionado, respectivamente (Tabla 2): 1) la composición química de la peridotita KLB-1 [12]; 2) la composición química promedio BPC, de 8 muestras de basalto de la Cordillera de Carnegie; y, 3) la composición química del basalto EC-1014, perteneciente al basamento de la Cordillera Occidental sobre el cual se asienta el Pululahua y que representa la corteza continental profunda [30]. Como roca hija se ha seleccionado a la muestra PUL-6B, dado que es la menos rica en SiO_2 de toda la suite del Pululahua y por lo tanto la que menos ha sido modificada durante el transporte desde la zona de génesis. Finalmente, la composición química usada para los minerales que formarían los diferentes residuos de fusión ha sido obtenida de diversos trabajos experimentales [13], [27].

Los resultados obtenidos mediante el balance de masa de los óxidos mayores indican que la peridotita del manto (KLB-1) y el basalto de la Cordillera de Carnegie (BPC) serían potencialmente candidatos para generar los magmas del Pululahua, dado que los respectivos balances de masas tienen un buen coeficiente de regresión ($r^2 < 1$) y los resultados son geológicamente justificables (Tabla 3). Los casos en que la roca madre BPC produce un residuo de fusión que contiene anfíbol, y en que la roca madre EC-1014 requiere una tasa de fusión F=46,5%, son geológicamente irrealistas y deben ser descartados del modelo genético.

Tabla 3. Resultados del balance de masas con óxidos mayores en los caso de modelos simples de fusión parcial. Están resaltados los dos casos que pueden representar rocas madres coherentes. Ol= Olivino, Opx= Ortopiroxeno, Cpx= Clinopiroxeno, Anf= Anfíbol, Grt= Granate, Rt= Rutilo, r2= coeficiente de regresión, F= tasa de fusión. *Fuente: elaboración propia.*

		Roca Madre			
		KLB 1	BPC	BPC	EC 1014
Residuos de fusión	Ol (%)	63,82	---	---	---
	Opx (%)	14,97	---	---	---
	Cpx (%)	13,73	52,47	59,33	70,25
	Anf (%)	---	12,52	---	---
	Grt (%)	7,47	34,55	40,13	27,59
	Rt (%)	---	0,46	0,55	2,16
	r^2 (%)	0,42	0,3	0,4	8,21
	F (%)	3,15	32,65	32,36	46,5

Mediante los parámetros definidos por el balance de masas se procedió a hacer el modelaje del comportamiento de los elementos en traza, durante la fusión parcial de la peridotita KLB 1 y del basalto BPC. El resultado de los cálculos indica que ninguno de los dos casos puede justificar los contenidos en elementos en traza observados en la roca hija PUL-6B (Fig. 4). La fusión parcial de la peridotita KLB-1 da como resultado un líquido muy empobrecido en la mayoría de elementos en traza, mientras la roca BPC da un líquido algo enriquecido en LILE, HFSE y HREE, pero empobrecido en LREE como Er e Yb (Fig. 4), con respecto a PUL-6B.

Resultados similares serían obtenidos al utilizar cualquier otra roca del Pululahua como composición de roca hija en los cálculos. En conclusión, ninguna de las rocas madres propuestas puede justificar la composición química de las rocas obervadas en el Pululahua bajo las condiciones calculadas para un modelo petrogenético simple.

3.3 Utilización de un modelo petrogenético complejo

Trabajos precedentes realizados en volcanes como el Cayambe [23] o el Iliniza [11] llegan a la misma conclusión obtenida arriba. En ambos casos, se muestra que es necesario recurrir a modelos petrogenéticos más complejos con el fin de explicar las características químicas de los magmas más recientemente erupcionados en el Ecuador.

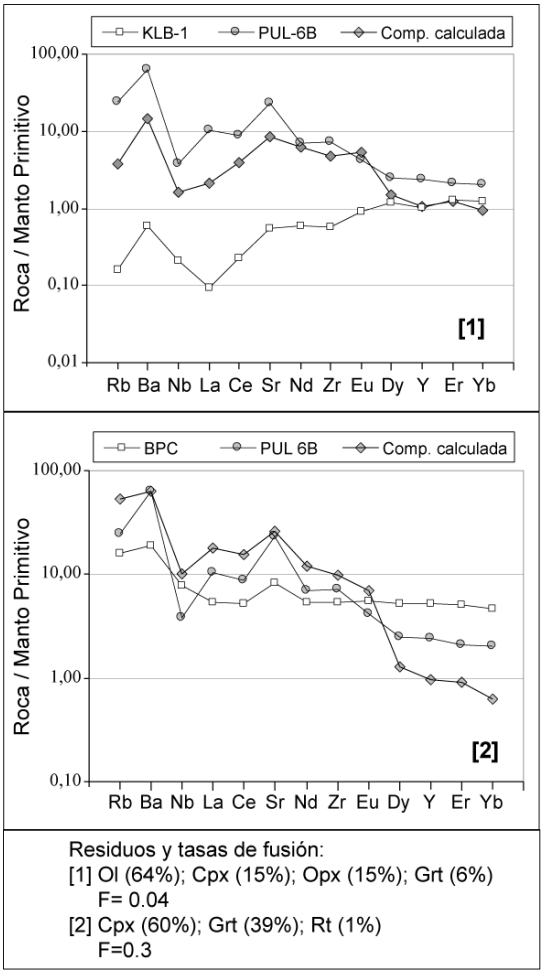


Figura 4. Comparación de los contenidos en elementos traza de las rocas madre: 1) la peridotita KLB 1; y, 2) el basalto BPC, y de las rocas hija calculadas y la observada (PUL-6B). *Fuente: elaboración propia.*

Según lo expuesto en [23], los magmas del Cayambe resultan de un proceso en el cual, en primer lugar, la corteza basáltica de la Placa de Nazca subducida se funde parcialmente. Luego, los magmas formados de esta forma van a entrar en contacto y metasomatizar las peridotitas de la cuña del manto. Finalmente, estas peridotitas metasomatizadas se funden parcialmente, dando lugar a magmas similares a los obervados en el Cayambe.

Por otra parte, en [11] se propone que tanto la Placa de Nazca subducida, como la cuña del manto se funden parcialmente, por separado, dando lugar cada una a la formación de un tipo de magma. Estos magmas se mezclarían durante su ascenso a la superficie y formarían rocas similares a las del Iliniza.

Si bien el modelo de Hidalgo et al. [11] es matemáticamente correcto, sus implicaciones geológicas son difícilmente sostenibles. Por ejemplo, es muy poco probable que un magma derivado de la placa subducida atraviese la cuña del manto sin sufrir ningún cambio importante y que solamente durante el ascenso a la superficie se mezcle con otro magma proveniente de la cuña del manto. El proceso propuesto por Samaniego et al. [23] es más coherente desde el punto de vista geológico y además ha sido observado en otras zonas de subducción [13], [24]. Por eso, será probado a continuación para el caso del Pululahua.

En primer lugar se obtendrá la composición química de un magma hipotético llamado APE, formado por la fusión parcial de la corteza oceánica subducida BPC [5], [16]. Para hacer el balance de masas por óxidos mayores, en este caso se utilizó como roca hija la composición química observada en la naturaleza de magmas provenientes de la fusión de una corteza oceánica subducida [24]; y en el caso del basalto BPC, la misma composición detallada en la Tabla 2. El balance de masas indica que dos residuos de fusión son posibles (Tabla 4). Sin embargo, aquel que contiene anfíbol no será tomado en cuenta, ya que ese mineral no es estable a las profundidades donde se espera que ocurra la fusión parcial (~100-120 km) [9].

Tabla 4. Resultados del balance de masas con óxidos mayores en el caso de modelos simples de fusión parcial para el basalto BPC. Está resaltado el caso que puede representar una roca madre coherente. Ver la leyenda en la Tabla 5. *Fuente: elaboración propia.*

		Roca Madre	
		BPC	BPC
Residuos de fusión	Cpx (%)	46,18	61,3
	Hbl (%)	27,51	---
	Grt (%)	26,1	38,31
	Rt (%)	0,2	0,39
	r (%)	1,08	1,72
	F (%)	26,8	26,02

El residuo que no contiene anfíbol, y su tasa de fusión respectiva, fueron utilizados para calcular el contenido en elementos en traza del magma APE, a pesar de que el coeficiente de correlación no es óptimo en el balance de masas (Tabla 4). Así, se obtuvo la composición química del magma hipotético APE (Tabla 5).

El segundo paso del modelo genético complejo consiste en el metasomatismo de la peridotita KLB-1 por parte del magma APE. Esto fue modelado por una simple mezcla de dichas composiciones en proporciones de 90% y 10% respectivamente. De esta manera se obtiene la composición teórica MMA-1, que representa una peridotita metasomatizada por un magma de carácter adakítico (Tabla 5), la cual será sometida a un nuevo modelaje de fusión parcial.

El balance de masas entre la roca madre hipotética MMA-1 y la roca hija PUL-6B indica que el mejor residuo posible ($r^2 = 0.75$) estaría compuesto de Olivino (67%), Clinopiroxeno (14%), Ortopiroxeno (14%) y Granate (5%) mediante una tasa de fusión parcial de 16% de MMA-1.

Tabla 5. Resumen de las composiciones químicas de las rocas madres utilizadas para el modelo petrogenético complejo de fusión parcial. *Fuente: [12] y elaboración propia.*

	KLB 1	APE	MMA1
SiO_2	44,4	64,13	46,37
TiO_2	0,2	0,2	0,20
Al_2O_3	3,6	19,12	5,15
Fe_2O_3	8,9	3,13	8,32
MnO	0,1	0,1	0,10
MgO	39,1	0,86	35,28
CaO	3,4	4,36	3,50
Na_2O	0,3	4,49	0,72
K_2O	0	3,17	0,32
P_2O_3	0	0,43	0,04
Total	100	100	100
V	86	148,9	92,29
Cr	3083	38,98	2778,6
Co	104	20,94	95,7
Ni	1866	32,3	1682,6
Rb	0,1	40,7	4,16
Ba	4,1	529,4	56,63
Nb	0,15	7,19	0,85
Sr	11,5	615,32	71,9
Zr	6,3	115,64	17,23
Y	4,7	4,50	4,68
La	0,06	14,47	1,51
Ce	0,41	30,91	3,46
Nd	0,8	17,15	2,43
Sm	0,38	3,16	0,66
Eu	0,15	1,19	0,26
Gd	0,66	1,87	0,78
Dy	0,86	0,96	0,87
Er	0,62	0,44	0,6
Yb	0,62	0,31	0,59

Finalmente, con el fin de probar la validez del balance de masas se procedió al modelaje del comportamiento de los elementos en traza utilizando los mismos parámetros obtenidos con los óxidos mayores (residuo y tasa de fusión). El resultado produce una roca hija teórica de características similares a la muestra PUL-6B (Fig. 5a) aunque ligeramente empobrecida en Y y en elementos de tierras raras pesadas como Yb y Er, y levemente enriquecida en elementos de tierras raras livianas como La y Ce.

En este modelaje, los contenidos de Y, Yb y Er son controlados fuertemente por la presencia de granate en el residuo de fusión, mientras La y Ce son fuertemente controlados por el valor de la tasa de fusión. Es así que haciendo pequeñas modificaciones en el contenido de granate del residuo de fusión (p.e. de 5% a 3%) y en la tasa de fusión (p.e. de 16% a 19%), se pueden obtener composiciones de rocas hijas teóricas casi equivalentes a la muestra PUL-6B (Fig. 5b). Igualmente, con pequeñas modificaciones del modelo de fusión parcial de la peridotita teórica MMA-1 se puede explicar otras composiciones observadas en el Pululahua (p.e. PUL-33B) y en el Casitahua (p.e. MPL-1) (Fig. 6).

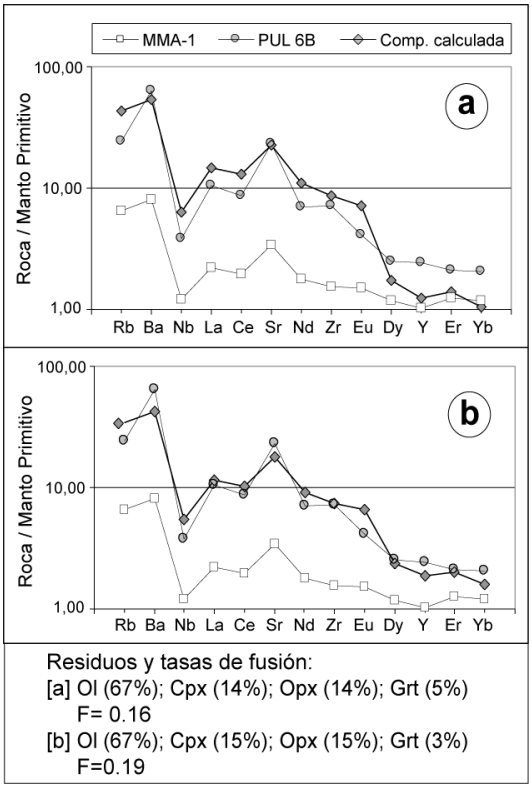


Figura 5. Comparación de los contenidos en elementos traza de la roca madre MMA-1 con las rocas hija calculada y la observada (PUL-6B). a) Con los parámetros de fusión parcial obtenidos en el balance de masas; b) Con ligeras variaciones en los parámetros de fusión parcial. *Fuente: elaboración propia.*

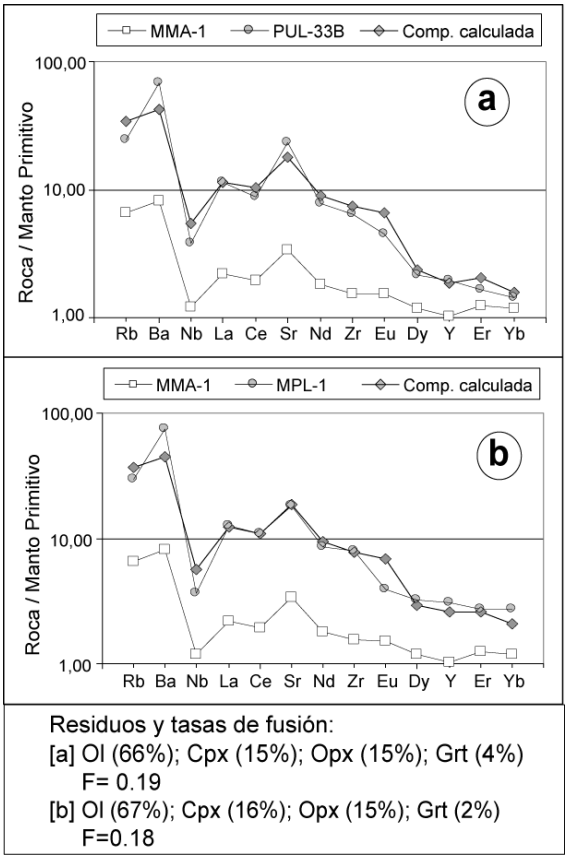


Figura 6. Comparación de los contenidos en elementos traza de la roca madre MMA-1 con las rocas hijas observadas: a) PUL-33B (Pululahua); y b) MPL-1 (Casitahua). En ambos casos se utilizan ligeras variaciones en los parámetros de fusión parcial. *Fuente: elaboración propia.*

En realidad, casi cualquiera de las composiciones químicas observadas en el Pululahua o Casitahua se pueden explicar con ligeras variaciones de los parámetros de fusión parcial (residuo y tasa de fusión) de la peridotita MMA-1. En la Fig. 7 se puede observar el comportamiento de algunos elementos representativos (Yb, La, Sr e Y) en modelos de fusión parcial de la peridotita MMA-1 que tienen diferentes porcentajes de granate en el residuo de fusión (1% a 4%). Las tasas de fusión necesarias para producir composiciones como las observadas en el Pululahua y Casitahua están siempre entre 15% y 20%, las cuales son geológicamente plausibles.

3.4 Extensión del modelo a otros volcanes del Ecuador: un transecto del Arco Volcánico Ecuatoriano

El modelo genético descrito y probado arriba podría ser extendido a otros volcanes vecinos que forman un transecto del Arco Ecuatoriano junto con los volcanes Pululahua y Casitahua. Dichos volcanes son el Mojanda-FuyaFuya [21], el Cayambe [23] y el Reventador [22], cuyas características geoquímicas ya han sido determinadas.

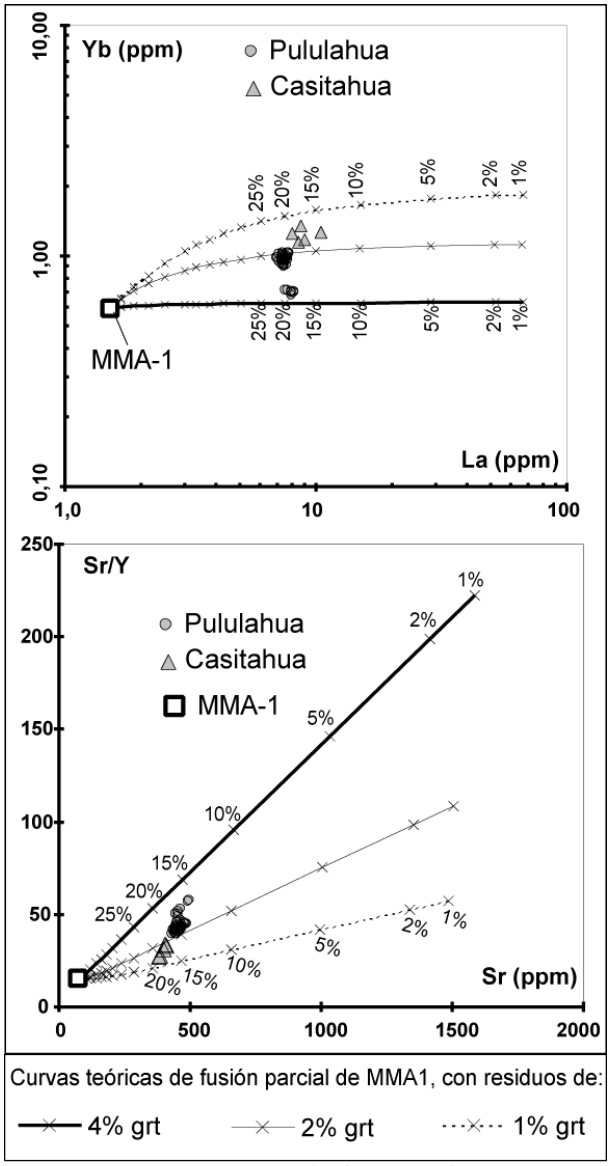


Figura 7. Diagramas con las curvas de fusión parcial teóricas de la peridotita MMA-1 para residuos de fusión con diferentes contenidos de granate. Se incluyen los datos obtenidos en las rocas del Pululahua y del Casitahua. *Fuente: elaboración propia.*

La variabilidad geoquímica de dichos volcanes es en parte debida a procesos de cristalización fraccionada [23], [21]. Por eso, para probar nuestro modelo de fusión parcial, se ha procedido a hacer una selección de las muestras de esos volcanes cuyos contenidos en SiO2 sean inferiores a 63%, es decir las que menos han sido afectadas por procesos posteriores a su formación. Así, para el Mojanda-FuyaFuya se cuenta con un grupo de 36 muestras; para el Cayambe 72 muestras y para el Reventador 29 muestras.

Además, los volcanes del transecto comparten una característica común importante: todos están compuestos por un edificio pleistocénico antiguo (> 200 Ka) y por un edificio más reciente, del Pleistoceno-Holoceno (< 100 Ka). Los edificios antiguos son: Casitahua, Mojanda y Viejo Cayambe; mientras que los edificios más recientes son: Pululahua, FuyaFuya y Nevado Cayambe. Las respectivas muestras de los edificios antiguos y más recientes serán

representadas por separado. El Reventador también está compuesto por un edificio antiguo y uno reciente, pero las muestras disponibles pertenecen todas al edificio más reciente.

Cuando se presenta todo el set de datos disponible mediante diagramas de elementos representativos (Fig. 8) se observa varias características interesantes de los volcanes y del modelo de génesis. En primer lugar, se nota que los contenidos de elementos en traza en los magmas ecuatorianos están controlados por dos factores simultáneamente: hay un claro control temporal ya que los edificios antiguos están enriquecidos en HREE (p.e. Yb) y empobrecidos en LREE (p.e. La) y LILE (p.e. Sr), con respecto a los edificios más recientes (Fig. 8); y hay simultáneamente un control geodinámico ya que los contenidos en LREE (p.e. La) y LILE (p.e. Sr) aumentan con la distancia del edificio a la fosa.

Por otra parte, los modelos de fusión parcial de la peridotita metasomatisada MMA-1 indican que los contenidos en elementos en traza de todos los volcanes del transecto estudiado pueden ser explicados mediante dos procesos separados. Primero, a medida que el volcán se aleja de la fosa, la tasa de fusión parcial necesaria disminuye de forma sistemática desde ~20% a ~3%. Segundo, a medida que ha transcurrido el tiempo, el residuo de la fusión parcial se ha hecho cada vez más rico en granate pasando desde ~1% a ~4% (Fig. 8). Estas variaciones permiten explicar prácticamente todo el set de datos usados.

4. DISCUSION

4.1 Los modelos petrogenéticos

Se ha conseguido encontrar un modelo petrogenético que permite reproducir las composiciones químicas de los magmas observados en el Pululahua y en otros volcanes del Ecuador. El modelo aquí descrito, sin embargo, debe ser considerado como altamente teórico al estar basado en varias suposiciones y aproximaciones. Por ejemplo, para reproducir las composiciones en elementos en traza de los magmas del Pululahua ha sido necesario hacer ligeras modificaciones en el cálculo del residuo y la tasa de fusión obtenidos mediante el balance de masas por óxidos mayores, utilizando valores de 1% a 4% de granate en lugar de los 5% calculados.

Un análisis más detallado de los efectos que tienen estos cambios en la coherencia del balance de masas debería ser hecho con el fin de asimilar los posibles errores, pero esto está fuera del objetivo del presente estudio. Simplemente se asume que ese tipo de ajustes no producirían errores significativos en el balance por óxidos mayores, en vista de que el factor $r^2 < 1$.

Igualmente, se ha omitido aquí el balance de masas por óxidos mayores para el caso de las muestras de los volcanes Cayambe, Mojanda-FuyaFuya y Reventador. Solo hemos presentado los resultados que provee el modelo de fusión parcial para el caso algunos elementos en traza representativos (Fig. 8). Los balances de masas para las muestras de Cayambe y Mojanda-FuyaFuya han sido hechos por otros autores [23], [21], utilizando parámetros similares a los presentados aquí, quienes han obtenido composiciones de los residuos y tasas de fusión también similares a las utilizadas para el caso del Pululahua. La verificación del balance de masas para el caso del Revetador todavía está pendiente.

Una de las mejoras respecto a modelos precedentes [23], [11], ha sido el uso de composiciones químicas reales (observadas) para las rocas que forman la corteza oceánica subducida (BPC) de la cual se deriva el magma hipotético APE. También las composiciones en óxidos mayores del magma APE corresponden a datos observados, si bien en zonas de subducción ajenas a la ecuatoriana [24].

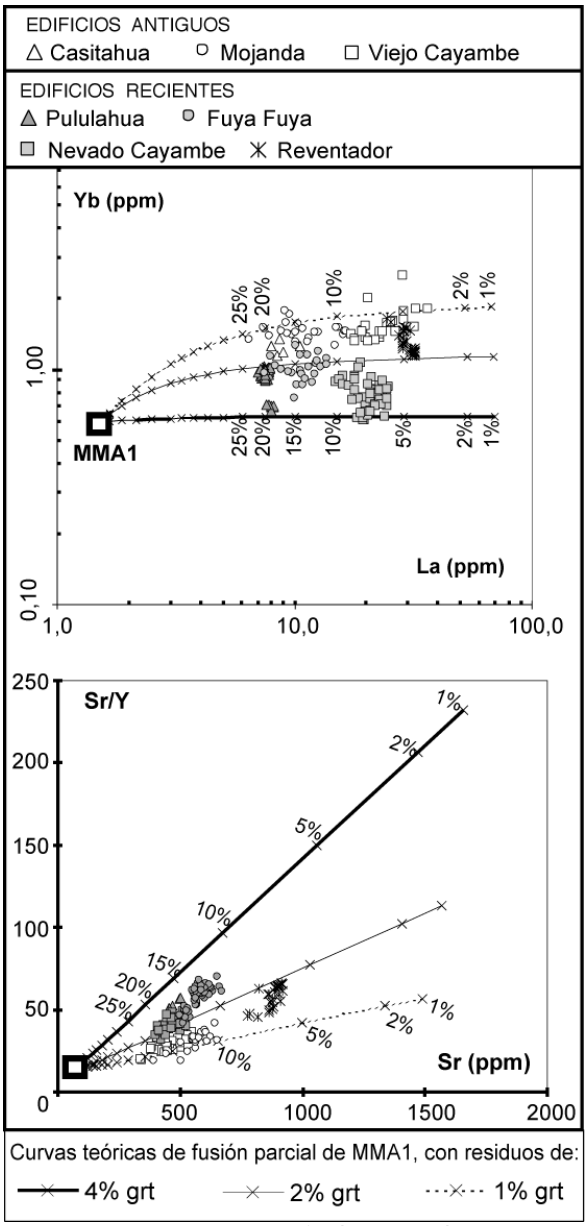


Figura 8. Diagramas con las curvas de fusión parcial teóricas de la peridotita MMA-1 para diferentes residuos de fusión. Además de los datos del Pululahua y del Casitahua, se incluyen el Mojanda-FuyaFuya, el Cayambe y el Reventador. *Fuente: elaboración propia.*

4.2 Las implicaciones del modelo petrogenético

El modelo petrogenético presentado aquí, que permitiría explicar las características geoquímicas de los magmas del Pululahua, tiene implicaciones geodinámicas que vale la pena discutir. En primer lugar, el modelo requiere que en el caso de la subducción ecuatoriana ocurra la fusión parcial de la corteza oceánica de la placa Nazca subducida. Este tipo de proceso es poco común en las condiciones térmicas actuales de la Tierra [16]. Sin embargo, ha sido observado en otras zonas de subducción actuales [5], [24]. Esto, en contraste al modelo estándar más comúnmente aceptado para las zonas de subducción actuales, donde el aporte desde la placa subducida a la cuña del manto se limita a compuestos volátiles [28], [26].

Para el caso de la subducción ecuatoriana, se ha sugerido que el hecho de que la corteza de la placa de Nazca (incluida la cordillera de Carnegie) sea relativamente joven, podría argumentar en favor de la posibilidad de que se funda parcialmente y aporte magmas a la cuña del manto [10] según el modelo expuesto en [5]. Sin embargo, la tesis de la fusión parcial de la placa subducida ha sido un tema que ha dado lugar a controversias y debates [8], [7].

En todo caso, los modelos alternativos para la génesis de los magmas del arco ecuatoriano [7], [18] recurren sobre todo a la fusión parcial de la litósfera continental profunda, compuesta de rocas basálticas, para explicar las características geoquímicas de los magmas de algunos volcanes del Ecuador. Estos modelos se sustentan también en composiciones de rocas madres, residuos y tasas de fusión que son altamente hipotéticos. Igualmente generan problemas geodinámicos y sobre todo son solo aplicables a casos particulares, al contrario del modelo presentado aquí que es aplicable a un segmento amplio del arco volcánico Ecuatoriano.

Las variaciones sistemáticas que muestran los elementos en traza en función de la posición geodinámica de los volcanes (Fig. 8) ya habían sido determinadas en el Ecuador con anterioridad, pero utilizando el transecto definido por los volcanes Atacazo-Antisana-Sumaco [3]. Al igual que en el presente trabajo, Barragán et al. [3] consideran que dichas variaciones son debidas a una disminución progresiva de la tasa de fusión a medida que aumenta la distancia a la fosa.

Igualmente, trabajos precedentes [23], [21] habían mostrado, para casos particulares, que existe una evolución temporal de la química de sus magmas (Fig. 8). El estudio realizado en el Pululahua y Casitahua ha permitido apreciar que dicha evolución temporal es de carácter regional y que, según el modelo genético, esta variación estaría controlada por un cambio progresivo en el residuo de fusión parcial, el cual se enriquecería en granate a medida que pasa el tiempo. No está dentro de la perspectiva del presente trabajo explicar los procesos que podrían explicar dicha evolución en los residuos de la fusión parcial. Sin embargo, llama mucho la atención observar que las rocas del Reventador no entran dentro del esquema temporal mostrado por el resto de volcanes del transecto (Fig. 8), lo que sugiere que el factor que controla estos cambios temporales no existe, o aún no se ha desarrollado, en la zona de este volcán.

5. CONCLUSIONES

El estudio geoquímico de las rocas pertenecientes a los volcanes Pululahua y Casitahua ha permitido determinar que:

a) Las composiciones químicas en óxidos mayores y elementos en traza de las rocas de los volcanes Pululahua y Casitahua muestran poca variabilidad, situándose todas en el campo de las Andesitas ácidas y las Dacitas (61% - 65% SiO2).

b) La aplicación de un método de balance de masas entre composiciones de óxidos mayores, validado mediante el comportamiento de los elementos en traza, indica que las composiciones químicas de las rocas del Pululahua no pueden ser explicadas mediante ninguno de los tres modelos estándar simples de generación de magmas en zonas de subducción (fusión parcial de la cuña del manto, de la corteza subducida o de la litósfera continental profunda).

c) La aplicación del mismo método permite explicar las características químicas de las rocas del Pululahua si se utiliza un modelo genético complejo que incluye: i) la fusión parcial de la corteza subducida con generación de un magma adakítico, ii) el metasomatismo de la cuña del manto por parte de ese magma adakítico, y iii) la fusión parcial de la cuña del manto metasomatisada.

d) Las composiciones químicas de los volcanes del transectoPululahua-Casitahua, Mojanda-FuyaFuya, Cayambe y Reventador están muestran cambios sistemáticos asociados a la edad y a la posición geodinámica de cada volcán.

d) Los resultados del modelo genético complejo permiten también explicar la variabilidad química de las rocas de volcanes vecinos al Pululahua como Casitahua, Mojanda-FuyaFuya, Cayambe y Reventador.

AGRADECIMIENTOS

El presente estudio fue posible gracias al apoyo del Institut de Recherchepour le Développement (Francia) y a la Embajada de Francia en Ecuador, quienes financiaron los estudios de DA. Los análisis químicos de las rocas del Pululahua y Casitahua fueron realizados por J. Cotten de la Université de BretagneOccidentale – Francia. Las observaciones y recomendaciones de los revisores y del editor fueron de gran valor y ayudaron a mejorar el presente trabajo.

REFERENCIAS

[1] D. Andrade. “Estudio geovolcanológico del volcán Pululahua”. Tesis de Ingeniería, Carrera de Ingeniería Geológica, Escuela Politécnica Nacional, Quito-Ecuador, 2002.

[2] M. Atherton, N. Petford. “Generation of sodium-rich magmas from newly underplated basaltic crust”, *Nature* 362:144-146, 1993.

[3] R. Barragán, D. Geist, M. Hall, P. Larson, M. Kurz (1998) “Subduction controls on the composition of lavas from the Ecuadorian Andes”. *Earth and Planetary Science Letters* 154; p. 153 – 166.

[4] B. Bernard, D. Andrade. “Inventario de los volcanescuaternarios del Ecuador”. Poster; InstitutoGeofísico-EPN, Institut de Recherche pour le Développement, 2011.

[5] M. Defant, M. Drummond. “Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere”, *Nature* 347, pp. 662-665, 1990.

[6] F. Ego, M. Sébrier, A. Lavenu, H. Yepes, A. Egüez. “Quaternary state of stress in the Northern Andes and the restraining bend

model for the Ecuadorian Andes". *Tectonophysics* 259, pp. 101-116, 1996.

[7] J. Garrison, J. Davidson. "Dubious case for slab-melting in the Northern Volcanic Zone of the Andes". *Geology* 31(6), pp. 565-568, 2003.

[8] J. Garrison, J. Davidson, P. Mothes, M. Hall. "An alternative to slab melting in the NVZ: Amphibolite melting at Cotopaxi volcano, Ecuador", in *AGU Fall Meeting Proc*. 81(48), pp. 1309, 2000.

[9] B. Guillier, J-L Chatelain, E. Jaillard, H. Yepes, G. Poupinet, J-P. Fels. "Seismological evidence on the geometry of the orogenic system in central-Northern Ecuador (South America)". *Geophys. Res. Let.* 28 (19), pp. 3749 – 3752, 2001.

[10] M-A. Gutscher, R. Maury, J-P Eissen, E. Bourdon "Can slab melting be caused by flat subduction?" *Geology* 28 (6), pp. 535-538, 2000.

[11] S. Hidalgo, M. Monzier, H. Martin, G. Chazot, J-P Eissen, J. Cotten. "Adakitic magmas in the Ecuadorian Volcanic Front: Petrogenesis of the Iliniza Volcanic Complex (Ecuador)". *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 159, pp. 366-392, 2007.

[12] K. Hirose. "Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts". *Geology* 25, pp. 42-44, 1997.

[13] P. Kepezhinskas, M. Defant, M. Drummond. "Na Metasomatism in the Island-Arc Mantle by Slab Melt-Peridotite Interaction: Evidence from Mantle Xenoliths in the North Kamchatka Arc". *J. Petrol.* 36 (6), pp. 1505-1527, 1995.

[14] P. Lonsdale, K. Klitgord. "Structure and tectonic history of the eastern Panama basin". *Geol. Soc. Am. Bull.* 89, pp. 1-9, 1978.

[15] H. Martin. "Petrogenesis of Archeantrondhjemites, tonalites and granodiorites from Eastern Finland: major and trace element geochemistry". *J. Petrol.* 28, pp. 921-953, 1987.

[16] H. Martin. "Adakitic magmas: modern analogues of Archeangranitoids", *Lithos* 46, pp. 411-429, 1999.

[17] M. Monzier, C. Robin, M.L. Hall, J. Cotten, P. Samaniego. "Geochemistry and Tectonics at the southern termination of the Northern Volcanic Zone (Riobamba Volcanoes, Ecuador): Preliminary Results", in *Proc. Fourth ISAG, Gottingen - Allemagne*, p. 516-518, 1999.

[18] M. Monzier, C. Robin, P. Samaniego, M. Hall, J. Cotten, P. Mothes, N. Arnaud. "Sangay volcano, Ecuador: structural development, present activity and petrology". *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 90, pp. 49-79, 1999.

[19] P. Peccerillo, S. Taylor. "Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey". *Contr. Miner. Petrol.* 58, pp. 63-81, 1976.

[20] W.D. Pennington. "Subduction of the Eastern Panama Basin and Seismotectonics of Northwestern South America". *J. Geophys. Res.* 86, pp. 10753-10770, 1981.

[21] C. Robin, J-P. Eissen, P. Samaniego, H. Martin, M. Hall, J. Cotten. "Evolution of the late Pleistocene Mojanda-FuyaFuya volcanic complex (Ecuador), by progressive adakitic involvement in mantle magma sources". *Bull. Volcanol*.,doi 10.1007/s00445-008-021-9, 2008.

[22] P. Samaniego, J-P. Eissen, J-L. Le Pennec, C. Robin, M. Hall, P. Mothes, D. Chavrit, J. Cotten. "Pre-eruptive physical conditions of El Reventador volcano (Ecuador) inferred from the petrology of the 2002 and 2004-05 eruptions". *J. Volcanol. Geotherm. Res.*doi: 10.1016/j.jvolgeores.2008.03.004, 2008.

[23] P. Samaniego, H. Martin, C. Robin, M. Monzier. "Transition from calc-alcalic to adakiticmagmatism at Cayambe volcano, Ecuador: Insights into slab melts and mantle wedge interactions", *Geology* 30 (11), pp. 967-970, 2002.

[24] P. Schiano, R. Clocchiatti, N. Shimizu, R. Maury, K. Jochum, A. Hofmann. "Hydrous, silica-rich melts in the sub-arc mantle and their relationship with erupted arc lavas". *Nature* 377, pp. 595–600, 1995.

[25] P. Schiano, J. Eiler, I. Hutcheon, M. Stolper. "Primitive Ca-rich, silica undersaturated melts in island arcs: Evidence for the involvement of clinopyroxene -rich lithologies in the petrogenesis of arc magmas" *Geoch. Geophys. Geosyst.* (1), (2000).

[26] M. Schmidt, S. Poli. "Experimentaly based water budget for dehydratating slabs and consequences for arc magma generation", *Earth Planet. Sci. Let.*,163, pp. 361-379, 1998.

[27] C. Sen, T. Dunn. "Experimental modal metasomatism of a spinel lherzolite and the production of amphibole bearing peridotite". *Contr. Miner. Petrol*. 119, pp. 422-432, 1994.

[28] Y. Tatsumi. "Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones", *J. Geophys. Res.* 94, pp. 4697-4707, 1989.

[29] R. Trenkamp, J.N. Kellogg, J.T. Freymueller, H.P. Mora. "Wide plate margin deformation, southern Central America and northwestern South America, CASA GPS observations". *J. South Am. EarthSci.* 15, pp. 157-171, 2002.

[30] F. van Thournot, J. Hertogen, L. Quevedo. "Allochthonousterranes in northwestern Ecuador". *Tectonophysics* 205, pp. 205-221, 1992.

[31] M. Wilson. *Igneous Petrogenesis – A global tectonic approach.*Springer, 2007, pp. 151-225.

[32] J. Winter. *Principles of Igneous and Methamorphic Petrology*, Prentice Hall, 2010.

Estratigrafía Cuaternaria de la Cuenca San Antonio de Pichincha

Pacheco D.*; Andrade D.*; Alvarado A.*
**Escuela Politécnica Nacional, Instituto Geofísico*
Quito, Ecuador (Tel: 593-2-2225-655; e-mail: dpacheco@igepn.edu.ec)

Resumen: El presente estudio caracteriza crono-estratigráficamente a las formaciones geológicas cuaternarias de la cuenca de San Antonio de Pichincha, al norte de Quito. La secuencia estratigráfica en la zona de estudio, está integrada por depósitos volcánicos y volcano-sedimentarios. En su base se observan brechas volcánicas muy endurecidas (Formación Pisque). Una secuencia superior (Miembro Casitahua) dentro de esta formación ha sido estratigráfica y químicamente asociada con el Volcán Casitahua. Dos edades radiométricas de 898±15 ka y 833±26 ka, obtenidas para los domos Pacpo y Catequilla, respectivamente, han servido para ubicar el tope de la Formación Pisque en el Pleistoceno-Calabriense. El Mb. Casitahua subyace en concordancia a arcillolitas, limolitas, arenas y piroclastos, depositados en un ambiente lacustre (Formación San Miguel). Una gran discordancia erosiva separa a la Formación San Miguel de secuencias sobre-yacientes, principalmente compuestas por piroclastos y volcano sedimentos retrabajados por agua y viento. Químicamente éstas secuencias han sido asociadas con el Complejo Volcánico Mojanda Fuya-Fuya, y una capa de tefra en la base de esta formación, ha sido datada en 474±17 ka. En contacto, parte concordante y parte discordante, la Formación Mojanda Fuya-Fuya subyace a volcano-sedimentos retrabajados de grano fino (Formación Cangahua), los que cubren la mayor parte de la zona de estudio. Sobre-yaciendo a la Fm. Cangahua, se encuentra el actual relleno de la cuenca, caracterizado por secuencias de piroclastos y volcano-sedimentos, asociados a los periodos de actividad del Complejo Volcánico Pululahua (Fm. Pululahua), pertenecientes al Pleistoceno Superior y Holoceno.

Palabras clave: Estratigrafía, San Antonio de Pichincha, Pomasqui, Volcán Casitahua, Domo Pacpo, Domo Catequilla, Formación Pisque

Abstract: This study characterizes chrono-stratigraphically the San Antonio de Pichincha Quaternary basin sequences. The stratigraphic sequence in the study area consists of volcanic and volcano-sedimentary deposits. At its base, there are very hardened volcanic breccias (Pisque Formation). An upper sequence (Casitahua Member), within this formatión, has been associated with Casitahua Volcano. Two radiometric ages of 898 ± 15 ka and 833 ± 26 ka, were obtained for Pacpo and Catequilla domes, respectively, and were used to locate the top of Pisque Formation within Pleistocene-Calabrian. San Miguel Formation concordantly overlying to Casitahua Member. San Miguel´s claystones, siltstones and pyroclastic sands were deposited in a lacustrine environment. A major erosional unconformity separates San Miguel Formation from overlying sequences, mainly composed of pyroclastic and volcano sediments reworked by water and wind. The pyroclastics have been associated with volcanic complex Mojanda Fuya-Fuya. A tephra layer at the base of this formation has been dated at 474 ± 17 ka. Mojanda Fuya-Fuya Formation is underlying, reworked fine grained volcano-sediments (Cangahua Formation), which cover most of the study area. Overlying the Cangahua Formation, is the current basin filling and it's characterized by sequences of pyroclastic and volcaniclastic sediments associated with active periods of Upper Pleistocene to Holocene Pululahua Volcanic Complex (Pululahua Formation).

Keywords: Stratigraphic, San Antonio de Pichincha, Pomasqui, Casitahua Volcano, Pacpo Dome, Catequilla Dome, Pisque Formation.

1. INTRODUCCION

La tectónica Cuaternaria en los Andes Ecuatorianos es el resultado de un estado de esfuerzos compresivos de orientación aproximada E – W, que responde a la subducción de la placa Nazca bajo el bloque Nor-Andino, dando lugar a la formación de grandes sistemas de fallas inversas y transcurrentes [7, 25].

Adicionalmente, asociado con este proceso de subducción, se ha desarrollado el Arco Volcánico Ecuatoriano, cuyos edificios son la fuente principal de los materiales que rellenan la Depresión Interandina (también conocida como Valle Interandino).

En la Depresión Interandina se han identificado varias estructuras tectónicas en compresión, muchas de ellas activas desde el Pleistoceno [7, 8, 17, 25, 28, 29], siendo de un interés especial aquellas estructuras ubicadas en Quito y sus alrededores, ya que dicha zona se encuentra densamente poblada y en un contexto de alta actividad sísmica y

volcánica.

De las varias fuentes sismogénicas capaces de producir daños en Quito y sus alrededores, el sistema de fallas de Quito, es el que probablemente produzca las mayores intensidades en caso de ruptura, haciendo de esta estructura la fuente sismogénica potencialmente más peligrosa para la ciudad [1, 2, 12].

Este sistema de fallas tiene una cinemática inversa, debido a esto, los planos de falla no son visibles en superficie y se la interpreta como un sistema de fallas ciegas o *blind thrust* [1, 2, 8, 11, 25, 28]. Esta característica hace del sistema de fallas de Quito una estructura compleja de definir en forma directa, por lo que es necesario estudiarla usando métodos indirectos como la evolución sedimentológica de las cuencas que se han desarrollado por acción de este sistema de fallas.

La cuenca San Antonio de Pichincha se ha desarrollado por la acción conjunta del sistema de fallas de Quito y de varios edificios volcánicos cercanos, como el Complejo Volcánico Pichincha, Volcán Casitahua, Complejo Volcánico Pululahua y el Complejo Volcánico Mojanda Fuya-Fuya [20, 28].

El presente trabajo tuvo por objetivo definir y caracterizar las formaciones geológicas cuaternarias de la cuenca de San Antonio de Pichincha (Figs. 1 y 2), y fue desarrollado en base a una cartografía geológica a escala 1:10000 [20] (Fig.2), así como con la elaboración de cortes geológicos, columnas estratigráficas y descripciones de los depósitos volcánicos y las secuencias estratigráficas. Adicionalmente se muestrearon los depósitos y se tomaron medidas estructurales, cuando las condiciones de campo lo permitieron.

2. MARCO GEOLÓGICO

El Ecuador continental está subdividido en cinco regiones geológicas principales, cada una de ellas con características morfológicas y geológicas diferentes (Fig. 1).

En el Ecuador, la Depresión Interandina (DI) se extiende desde ~2º30´S hasta la frontera con Colombia [29] (Figs 1), cubre un área aproximada de 300km de largo por 20 – 30km de ancho [10] y está caracterizada por ser una depresión (hasta 3000m más baja, según [29]) entre las Cordilleras Occidental y Real (Fig. 1).

La DI está limitada hacia el oriente por la Falla de Peltetec (Figura 1), la cual se cree que se formó en el Jurásico Tardío como resultado de la acreción de los terrenos que forman la Cordillera Real [18] o alternativamente, en el Cretácico Tardío por la acreción del Bloque Pallatanga [15, 26]. La zona de sutura Calacalí – Pujilí – Pallatanga define el límite occidental de la Depresión Interandina [29] (Fig. 1).

Al Sur de los 2º10´S, paralela con la sutura Calacalí – Pujilí – Pallatanga, la DI cambia su dirección hacia el occidente y va desapareciendo (Figura 1). La sutura Calacalí – Pujilí – Pallatanga se curva hacia el golfo de Guayaquil y corta topográficamente a la Cordillera Occidental (Fig. 1) [17, 29].

La Cordillera Occidental y Real forman una sola cadena, al sur de los 2º30´S, sin una depresión central dominante y exenta de actividad volcánica cuaternaria [10].

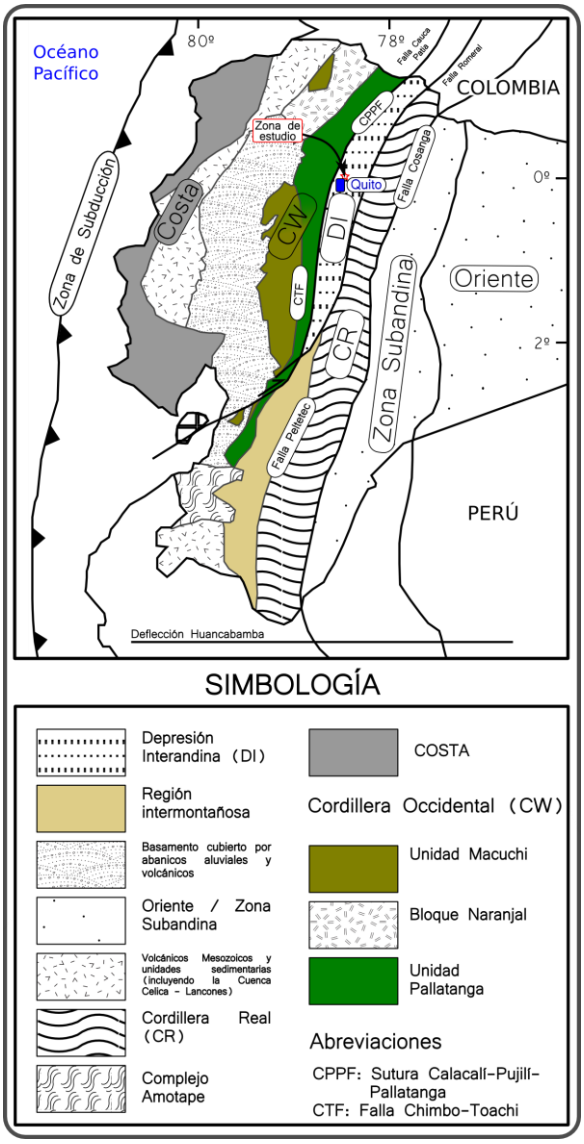


Figura 1. Principales regiones geológicas morfo-estructurales del Ecuador, modificado de [27].

No se conoce con precisión el basamento de la Depresión Interandina y una serie de hipótesis han sido propuestas al respecto, como: 1) la existencia de un micro continente de rocas metamórficas (Chaucha – Arenillas) subyaciendo a la Depresión Interandina [4], 2) la continuidad de las rocas de la Cordillera Real bajo la Depresión Interandina [14], 3) un basamento tectónicamente complejo, que involucre a rocas de la Cordillera Real y Occidental en una cuña de acreción producida por el desmembramiento de una parte de la Cordillera Real en el Jurásico Tardío – Cretácico Temprano [9, 28], y 4) el basamento de la Depresión Interandina corresponde a un plateau oceánico (San Juan) del Cretácico Temprano, acrecionado en el Campaniano Tardío [15, 19].

La interacción entre los procesos tectónicos y el volcanismo constante de la zona ha dado lugar a la formación de cuencas

sedimentarias dentro de la Depresión Interandina, las cuáles, han sido rellenadas por secuencias de depósitos volcano-clásticos, volcano-sedimentarios, fluvio-lacustres y aluviales [8, 17, 28, 29].

Éstas cuencas se han formado entre el Mioceno y el Pleistoceno [16, 17, 29] y son, de norte a sur: 1) la *cuenca del Chota*, la cual comprende una secuencia sedimentaria cercana a los 1400m de espesor y con depósitos entre 5 Ma y 0.5 Ma [29], 2) la *cuenca Quito – San Antonio – Guayllabamba*, con una secuencia sedimentaria cercana a los 1000m de espesor y con depósitos que van desde el Plioceno Tardío al Holoceno [8, 17, 20, 28], 3) la *cuenca Ambato – Latacunga*, con depósitos que van del Plioceno al Holoceno [16], y 4) *la cuenca Alausí – Riobamba*, con depósitos que van desde el Mioceno al Pleistoceno [16, 17].

3. UBICACIÓN, ESTRATIGRAFÍA Y PRINCIPALES ESTRUCTURAS DE LA CUENCA SAN ANTONIO DE PICHINCHA

3.1 Ubicación del Cuenca San Antonio de Pichincha

La Cuenca de San Antonio de Pichincha es una depresión alargada en sentido NNE-SSW que se extiende por alrededor de 25km^2, ubicada al norte de Quito y que abarca a las poblaciones de San Antonio y Pomasqui (Fig. 2).

La planicie central de la cuenca ha sido formada por potentes depósitos asociados a los periodos de actividad eruptiva del Complejo Volcánico Pululahua, los cuáles han cubierto esta depresión, haciéndola aproximadamente plana y con una ligera inclinación (~5º) al este [3].

La cuenca de San Antonio de Pichincha se encuentra limitada por el Volcán Casitahua al occidente y el Complejo Volcánico Pululahua al norte (Fig. 2).

La Elevación Calderón – Catequilla es el límite oriental de la Cuenca de San Antonio y la separa de la Cuenca de Guayllabamba. Esta elevación es una de las colinas asociadas con el sistema de fallas de Quito (Fig. 2) [2, 20, 28].

Su límite sur no ha sido bien definido pero se encuentra aproximadamente formado por la parte norte de la colina El Inca – Carcelén (Fig. 2).

3.2 Estratigrafía de la Cuenca San Antonio de Pichincha

Las secuencias dentro de ésta cuenca son principalmente volcánicas y volcano-sedimentarias, depositadas entre el Pleistoceno – Holoceno [5, 20, 28, 29].

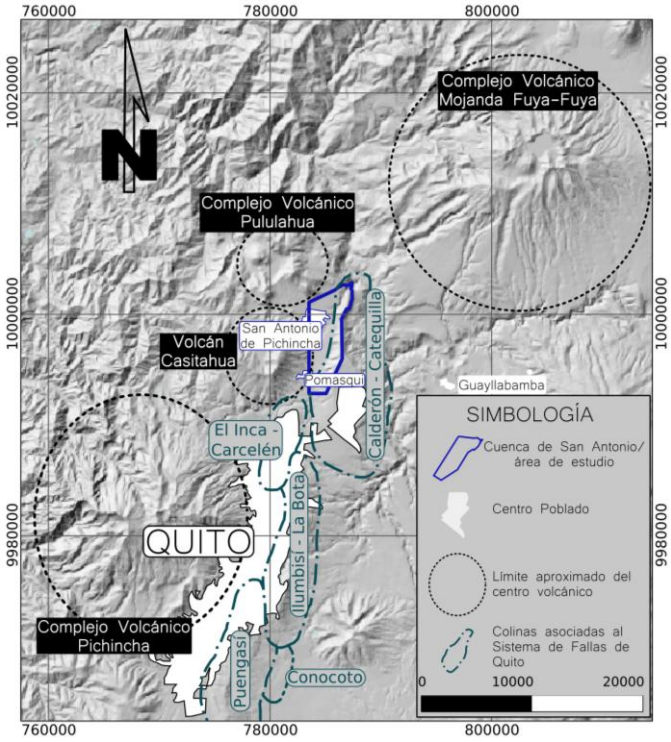


Figura 2. Ubicación de la zona de estudio, junto con el esquema geomorfológico del sistema de fallas de Quito (modificado de [2]) y los principales centros volcánicos de influencia en la zona.

En esta cuenca no afloran rocas que puedan ser consideradas como parte del basamento de la Depresión Interandina [20] como sí ocurre, por ejemplo para las cuencas del Chota, de Ambato – Latacunga o de Alausí – Riobamba.

Las secuencias de lavas andesíticas básicas y lavas afaníticas inter digitadas con lacustres, reportadas en el cañón del Río Guayllabamba y anteriormente asociadas al basamento de la Depresión Interandina de tipo cordillera Occidental [6, 28, 29], parecen ser en realidad parte de la Formación Pisque (Plioceno? - Pleistoceno Calabriense; ver más abajo) [20]. Dos evidencias principales soportan esa afirmación: 1) la datación de una muestra perteneciente a esta serie, en 1152 ± 30 ka (Pleistoceno Calabriense) (Tabla 1) y 2) la química de la muestra que presenta una clara afinidad calco-alcalina, lo que sugiere que estaría asociada a un arco volcánico continental [20].

Formación Pisque

Se la ubica al pie de la secuencia estratigráfica en la Cuenca de San Antonio de Pichincha. En la parte media y basal de esta formación se encuentran los Miembros Inferiores, los cuáles son depósitos compuestos por volcano-clastos, flujos de lodo, aluviales y sedimentos volcánicos, bien compactados y retrabajados, cuya fuente pudo estar localizada, tanto en la Cordillera Real (CR) como en la Cordillera Occidental (CW), ya que dichos depósitos contienen clastos de cuarzo lechoso y obsidiana (asociado con CR), así como rocas volcánicas cloritizadas (basamento CW).

Al tope de la Formación Pisque, las brechas y volcano-

sedimentos de los Miembros Inferiores están sobre-yacidas, en aparente concordancia, por el Miembro Casitahua (Figs. 3 y 5), dentro del cual, química y estratigráficamente, se agrupan a los Domos Pacpo y Catequilla y a las secuencias de brechas volcánicas proximales y flujos de lava, que afloran en la Elevación Calderón Catequilla [20].

Los depósitos del Miembro Casitahua corresponden al desarrollo del Volcán Casitahua y están principalmente caracterizados por lahares, flujos piroclásticos, flujos de lavas (posiblemente avalanchas de escombros) y la extrusión de dos domos satélites del Volcán Casitahua, el Catequilla (833±26 ka) y el Pacpo (898±15 ka) [20] (Tabla 1).

Actividad volcánica cercana, aproximadamente contemporánea con el Miembro Casitahua se ha documentado en el Complejo Volcánico Atacazo-Ninahuilca (Edificio Carcacha 1029±0.01 ka [13]) y en el Complejo Volcánico Pichincha (El Cinto y La Esperanza 1100 – 900 ka y Rucu Pichincha Inferior 850 – 600 ka [23]).

Formación San Miguel

En contacto aparentemente transicional, el Miembro Casitahua es sobre-yacido por la Formación San Miguel (Pleistoceno Calabriense – Medio?) (Figs. 3 y 5).

La Formación San Miguel está caracterizada como una secuencia de arcillolitas, limolitas y areniscas poco compactadas, intercaladas con estratos de arenas tobáceas, caídas de piroclastos y niveles calcáreos; todos ellos asociados con un ambiente lacustre. Este paso transicional entre los depósitos volcano-clásticos del Miembro Casitahua hacia los depósitos lacustres de la Formación San Miguel (Fig. 3), da cuenta de que la actividad del Volcán Casitahua fue cesando sincrónicamente con el inicio de la formación del lago San Miguel, cuyo depocentro, según [28, 29] se localizó en la zona de Guayllabamba, aproximadamente 15 km al este de San Antonio.

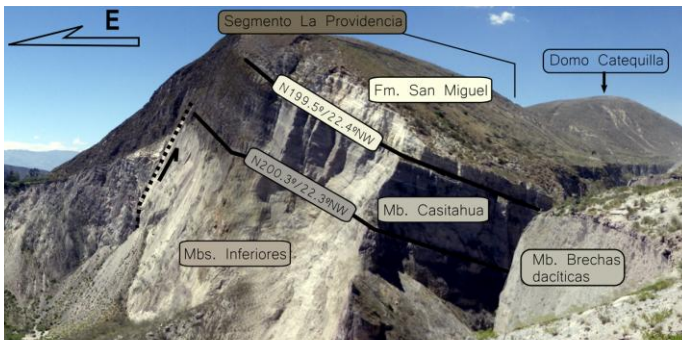


Figura 3. Extremo norte (segmento La Providencia) de la Elevación Calderón Catequilla. Se observa al Miembro Casitahua sobreyacer en aparente concordancia a los Miembros Inferiores, y subyacer concordantemente a la Formación San Miguel (UTM 786766mE, 10002591mN). Dirección de toma: SSE.

Los procesos que dieron paso a la formación de este lago no han sido aún estudiados ni documentados, pero los resultados del presente estudio permiten establecer que el comienzo de la depositación de la Formación San Miguel, en esta zona, fue posterior 833±26 ka, ya que se encuentra sobreyaciendo al Domo Catequilla [20].

Actividad volcánica cercana y contemporánea con la Formación San Miguel se ha reportado en el Complejo Volcánico Pichincha (Rucu Pichincha Inferior 850 – 600 ka [23]).

Formación Mojanda Fuya-Fuya

Una gran superficie de erosión se encuentra cortando la Formación San Miguel, sobre la cual yacen, en discordancia angular, los depósitos de la Formación Mojanda Fuya-Fuya (Pleistoceno Superior) (Figs. 4 y 5).

La Formación Mojanda Fuya-Fuya está caracterizada como una secuencia de arenas, caídas de piroclastos y suelos ricos en material volcánico, así como, los productos del retrabajamiento fluvial y eólico [20].

En la zona de estudio, los afloramientos de la Formación Mojanda Fuya-Fuya no son lateralmente muy extensos o continuos, a pesar de que principalmente está compuesta por depósitos de caídas de piroclastos. Uno de dichos depósitos de caída corresponde seguramente a la tefra R1 que [21] ubican cerca del inicio de la formación del complejo Mojanda Fuya-Fuya. [20] reporta una edad K-Ar de 474 ± 17 ka para una pómez de ese depósito (Tabla 1).

La discordancia entre la Formación San Miguel y la Formación Mojanda Fuya-Fuya (Figs. 4 y 5) representa un periodo de erosión y de no depositación en la secuencia estratigráfica de la Cuenca de San Antonio de Pichincha, ya que trabajos realizados en la Cuenca de Guayllabamba (vecina a la cuenca de San Antonio) indican que en este lapso de tiempo, se depositaron las Formaciones Guayllabamba y Chiche [25, 28, 29].

[28] y [29] sostienen que el inicio del levantamiento de la elevación Calderón – Catequilla fue aproximadamente contemporáneo con el inicio de la Formación Guayllabamba, lo que está de acuerdo con la discordancia entre la Formación San Miguel y la Formación Mojanda Fuya-Fuya en la Cuenca de San Antonio. Esto permite ubicar al inicio de este levantamiento cercano a los 600 ka [20].

El acuñamiento de depósitos pertenecientes a la Formación Chiche en dirección a la Elevación Calderón Catequilla, reportado por [24] y [28], sugiere que al momento de la depositación de la Formación Chiche, la Elevación Calderón – Catequilla ya constituía un paleo-relieve, que impidió el paso de los depósitos de la Formación Chiche hacia la Cuenca de San Antonio de Pichincha, al occidente.
Adicionalmente, entre los 600 y 450 ka se reporta una ausencia de actividad volcánica en el Complejo del Pichincha [23]. Igualmente, se estimado que el levantamiento de las lomas El Batán – La Bota e Ilumbisí – Puengasí, en la zona de Quito fue posterior a los 500 ka [2].

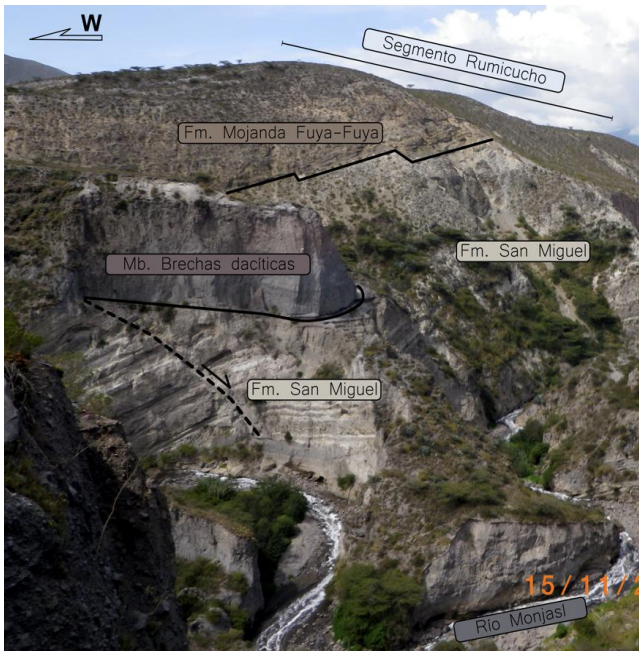


Figura 4 Parte Nor-occidental de la Elevación Calderón - Catequilla (Segmento Rumicucho). Discordancia angular entre los depósitos de la Formación Mojanda Fuya-Fuya y la Formación San Miguel (UTM 785682mE, 10000463mN). Dirección de toma: NW

El Complejo Volcánico Pichincha reanudó su actividad entre los 450 y 430 ka (Rucu Superior 450 – 250 ka [23]), contemporáneo con la Formación Mojanda Fuya-Fuya, ya que, desde ~500 ka se reporta actividad en el Complejo Volcánico Mojanda Fuya-Fuya [21, 22].

[17] proponen una edad aproximada de 500 ka para el fin de la depositación de la Formación Chiche, lo que está en concordancia con la edad obtenida para la zona basal de la Formación Mojanda Fuya-Fuya (Capa R1, 474±17 ka [20]).

Formación Cangahua

La Formación Mojanda Fuya-Fuya sub-yace, irregularmente, a la Formación Cangahua (Pleistoceno Ioniano – Superior).

El conjunto de arenas y limolitas tobáceas, endurecidas, que componen la Formación Cangahua (Fig. 5), ha cubierto completamente esta cuenca.

Actividad cercana a la zona de estudio y contemporánea con la Formación Cangahua se ha reportado en el Complejo Volcánico Pichincha (Rucu Terminal, 250 – 150 ka y Guagua Pichincha Principal, 60 – 22 ka [23]) y en el Complejo Volcánico Mojanda Fuya-Fuya [21, 22]. Adicionalmente, [3] ubica el inicio de la actividad del Complejo Volcánico Pululahua en el Pleistoceno Superior (posterior a los 165 ka AP).

Formación Pululahua

Intercalada y sobreyaciendo concordantemente a la Formación Cangahua se observa a la Formación Pululahua (Pleistoceno Superior – Holoceno) (Fig. 5), la cual está caracterizada como el conjunto de los depósitos asociados con la actividad volcánica y estilos eruptivos del Complejo Volcánico Pululahua.

La base de la Formación Pululahua (Miembro Brechas Dacíticas) consta esencialmente de depósitos de tipo "bloques y ceniza", que evidencian un periodo de actividad efusiva en el Complejo Volcánico Pululahua. Este periodo eruptivo estuvo caracterizado por el emplazamiento de domos de dacita hornbléndica, los cuales formaron el conjunto de domos pre-caldera y que probablemente terminó hace aproximadamente 11 ka [3].

Sobre-yaciendo al Miembro Brechas Dacíticas se observa al Miembro Lacustres no deformados, constituido principalmente por secuencias de cenizas finas, bien sorteadas, intercaladas con lignito y asociadas a un ambiente lacustre. Estos depósitos lacustres pudieron haberse formado debido al represamiento del actual Río Monjas a causa de los depósitos de tipo bloques y ceniza del Pululahua.

Tabla 1 Detalle de las dataciones radiométricas presentadas en este trabajo, tomado de [20]

TABLA DE DATACIONES RADIOMÉTRICAS

MUESTRA	LUGAR	UTM (WGS84/ 17S)		FASE	MÉTODO - TÉCNICA	EDAD (Ma)	INCERTIDUMBRE (Ma)	RESPONSABLE/LABORATORIO
		mE	mN					
DP-01-C	Domo Pacpo - Fm. Pisque	784612	9993716	Plagioclasa	K/Ar - Cassignol-Gillot	0.898	0.015	Dr. Xavier Quidelleur / Laboratorio de Geocronología Multi-técnicas (Universidad Paris XI)
CAT-01	Domo Catequilla - Fm. Pisque	785879	9999667	Matriz		0.833	0.026	
GAB-A-01	Miembros inferiores - Fm. Pisque	788555	10000565	Plagioclasa		1.152	0.030	
G0001	CR1 - Fm. Mojanda Fuya-Fuya	794194	9993056	Plagioclasa		0.474	0.017	

Ma=millones de años

Hacia el tope de la Formación Pululahua, el Miembro Lacustres no deformados sub-yace a los depósitos piroclásticos asociados con la formación de la caldera del explosión del Pululahua (Miembro Piroclastos Pululahua), proceso que involucró cinco etapas explosivas mayores ocurridas entre 2.6 y 2.2 ka AP [3] y que cierra la secuencia estratigráfica en la zona de estudio.

Actividad volcánica cercana y contemporánea con la Formación Pululahua (además del Complejo Volcánico Pululahua), se ha documentado en el Complejo Volcánico Pichincha (Guagua Pichincha, 60 ka – Presente [23]).

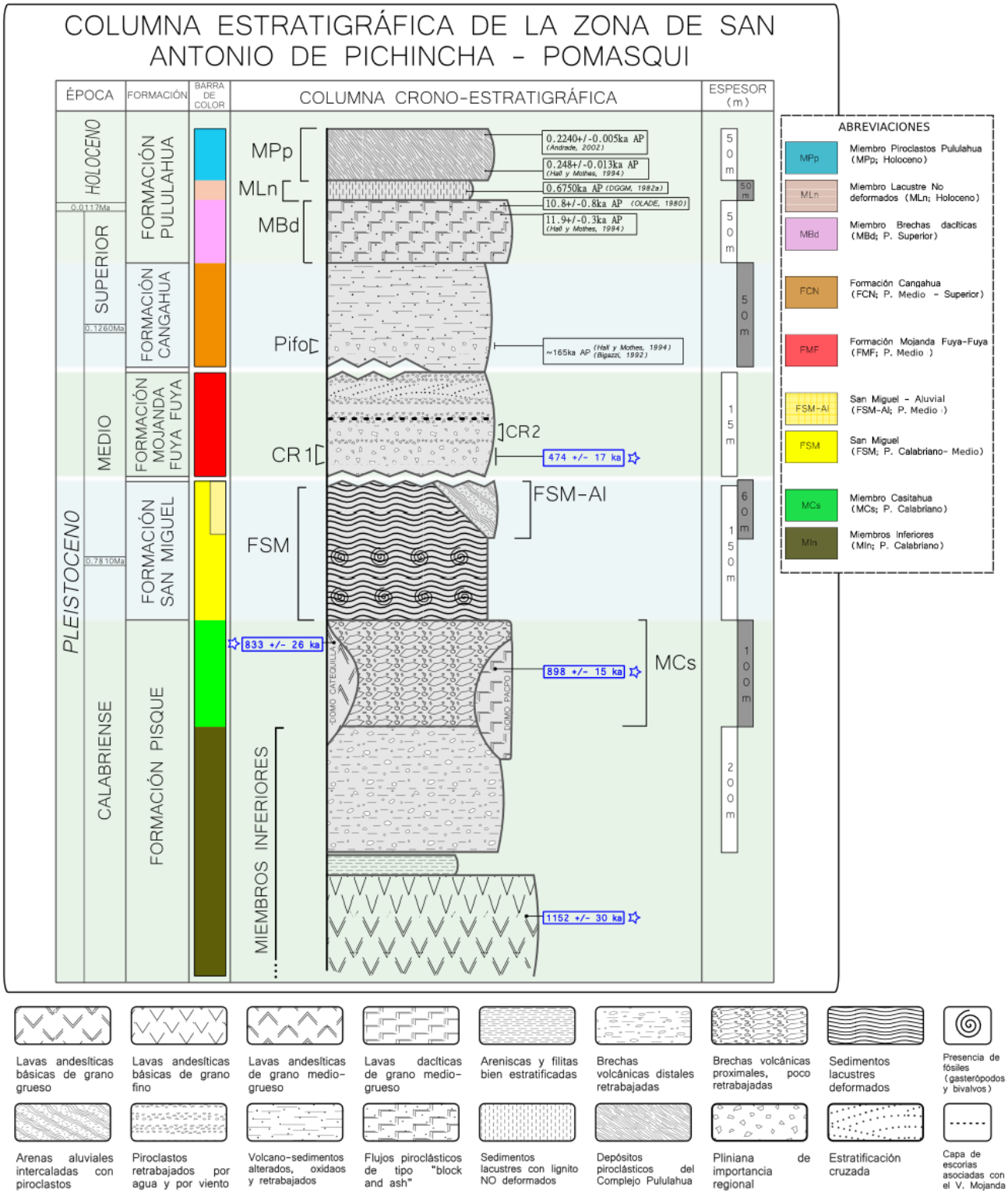


Figura 5 Columna estratigráfica de la zona de la cuenca San Antonio de Pichincha. En azul y con asteriscos se presentan las edades tomadas de [20].

3.3 Principales estructuras de la Cuenca San Antonio de Pichincha

Falla Catequilla

La falla Catequilla está caracterizada como una estructura inversa, de rumbo aproximado N – S y de buzamiento al occidente (Fig. 6); forma parte del sistema de Fallas de Quito [1, 2, 8, 28]

Esta falla no aflora en superficie (falla ciega) y su expresión morfológica es la elevación Calderón – Catequilla [1, 2, 8, 28] (Fig. 6).

La formación de la elevación Calderón – Catequilla estuvo asociada a un plegamiento originado por acción de la falla inversa Catequilla [1, 2, 8, 28].

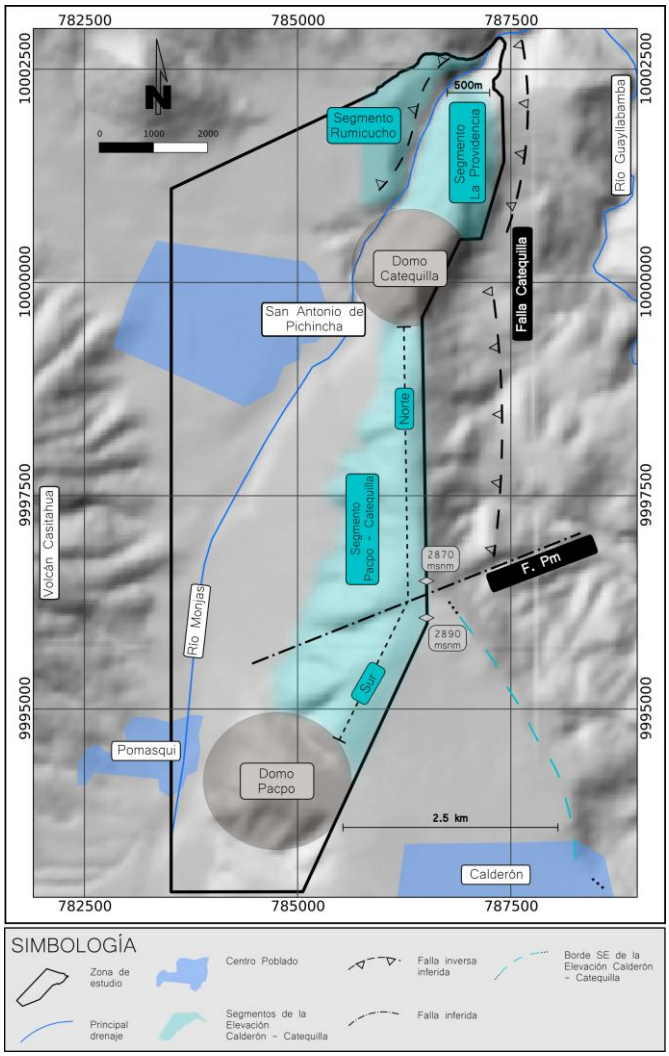


Figura 6 Principales estructuras de la Cuenca San Antonio junto con los segmentos de la Elevación Calderón - Catequilla y la ubicación de los domos Pacpo y Catequilla (F. Pm = Falla Pomasqui).

Esta elevación presenta un flanco frontal asimétrico con respecto a su flanco posterior y en su extremo norte se observa que sus capas [Fm. Pisque y Fm. San Miguel (Figura 3)] mantienen un espesor relativamente constante.

Esta forma puede ser asociada con un modelo de pliegue por *propagación de fallas*, pero más estudios son necesarios, ya que hacia el sur la elevación se ensancha (Fig. 6) y estructuralmente parece ser más compleja.

Falla Pomasqui

La Falla Pomasqui morfológicamente se presenta como una lineación transversal, de rumbo ~N68º, que corta la elevación Calderón – Catequilla y que topográficamente marca cambios como por ejemplo, el punto de inicio del ensanchamiento de la Elevación Calderón – Catequilla.

Sin embargo, debido a que no se han encontrado afloramientos de la Falla Pomasqui y a los pocos datos sísmicos, esta estructura aún no ha sido caracterizada con precisión y su tipo de movimiento todavía no ha sido determinado.

4. CONCLUSIONES

Evidencias geoquímicas, petrográficas y cronológicas descartan que las secuencias de lavas máficas reportadas en el Cañón del Río Guayllabamba corresponden a un basamento Cretácico y que tengan un origen oceánico como fue propuesto anteriormente por varios autores [5, 6, 17, 28, 29]. Por el contrario estas secuencias máficas son de origen continental, pertenecientes al Cuaternario y probablemente asociadas con la Formación Pisque [20].

La fuente del Miembro Casitahua (parte superior de la Formación Pisque), ha sido identificanda en el Volcán Casitahua y en los Domos Catequilla y Pacpo, todos los cuáles pertenecen a la misma serie magmática [20]. Las dataciones y relaciones estratigráficas de los Domos Catequilla y Pacpo sirvieron para identificarlos como parte de la Formación Pisque [20], descartando su pertenencia a la Formación Guayllabamba, como anteriormente se creía [28, 29].

El hecho de que el inicio del levantamiento de la Elevación Calderón – Catequilla sea probablemente menor a 600 ka implica que se debería re-calcular las tasas del levantamiento, así como actualizar el análisis de peligro sísmico en esta zona.

5. REFERENCIAS

[1] Alvarado, A. (2009) Sistema Quito, Ecuador. Atlas de deformación Cuaternaria de los Andes. Proyecto Multinacional Andino: Geociencias para las comunidades andinas. Publicación Geológica Multinacional 7: 294 - 297.

[2] Alvarado, A. (2012) Néotectonique et cinemátique de la déformation continentale en Equateur. Thèse de Doctorat. Université de Grenoble: 259pp.

[3] Andrade, D. (2002) Estudio geovolcanológico del

Complejo Volcánico Pululahua. Tesis de ingeniería. Escuela Politécnica Nacional - Quito: 177pp.

[4] Aspden J., Litherland M. (1992) The geology and Mesozoic collisional history of the Cordillera Real., Ecuador. Tectonophysics 205: 187-204.

[5] Cornejo, R. (1980) Estudio de la Geología de la zona entre San Antonio de Pichincha y el Río Guayllabamba. Tesis de ingeniería. Escuela Politécnica Nacional - Quito: 102pp.

[6] DGGM (1982) Hoja geológica San Antonio. Escala 1:25000

[7] Ego, F., Sebrier, M., Lavenu, A., Yepes, H., Egüez, A. (1996) Quaternary state of stress in the northern Andes and the restraining bend model for the Ecuadorian Andes. Tectonophysics 259: 101-116.

[8] Ego, F., Sebrier, M. (1996) The Ecuadorian Inter-Andean Valley: a major and complex restraining bend and compressive graben since Late Miocene Time. Annales Tectonicae X(12): 31-59.

[9] Egüez A., Aspden J. (1993) The Meso-Cenozoic Evolution of the Ecuadorian Andes. Mem. Second International Symposium Andean Geodynamics. Ext Abstract. Oxford, UK: 179-181.

[10] Hall, M., Samaniego, P., Le Pennec J., Johnson J. (2008) Ecuadorian Andes volcanism: A review of late to present activity. Journal Volcanol Gether Res 176: 1-6.

[11] Hibsch, C., Alvarado, A., Yepes, H., Sebrier, M., Pérez, V. (1996a) Falla activa de Quito y Fuentes sismogénicas regionales: un estudio del riesgo sísmico de Quito (Ecuador) con el análisis de los sedimentos cuaternarios. Bull. Inst. Fr. Etudes Andines 25(3): 359 - 388.

[12] Hibsch, C., Alvarado, A., Yepes, H., Sebrier, M., Pérez, V. (1996b) Holocene seismicity and tectonic activity of the Quito fault (Ecuador): A paleoseismic history recorded in lacustrine sediments. Third ISAG, St Malo France: 191 - 194.

[13] Hidalgo, S. (2006) Les interactions entre magmas calco-alcalins <clasiques> et adakites. Exemple du complexe volcanique Atacazo-Ninahuilca (Equateur). Tesis doctoral. Blaise Pascal University-Clermont: 333pp.

[14] Hughes R., Pilatasig L. (2002) Cretaceous and Terciary terrane accretion in the Cordillera Occidental of the Ecuador Andes. Tectonophysics 345: 29-48.

[15] Jaillard E., Lapierre H., Ordóñez M., Toro J., Amortegui A., Vanmelle J. (2009) Acreted oceanic terranes in Ecuador: southern edge of Caribbean Plate? Geol Soc London. Special Pub 328: 469-485.

[16] Lavenu, A., Noblet, C., Bonhomme, M., Egüez, A., Dugas, F. (1992) New K/Ar age dates of Neogene and Quaternary volcanic rocks from the Ecuadorian Andes: Implications for the relationship between sedimentation, volcanism and tectonics. Journal of South American Sciences 5 (3/4): 309 - 320.

[17] Lavenu, A., Baudino, R., Ego, F. (1996) Stratigraohie des depots Tertiaires et Quaternaires de la Depression Interandine d´Equateur (entre 0º et 2º15S). Bull. Inst. Fr. Etudes Andines 25: 1 - 15."

[18] Litherland M., Aspden J., Jemielita R. (1994) The metamorphic belts of Ecuador. Brit Geol Survey, Overseas Mem 11: 147pp.

[19] McCourt W., Duque P., Pilatasig B. (1997) PRODEMINCA Report No. 3: the Geology of the Cordillera Occidental of Ecuador between 1ºS and 2ºS.; CODIGEM – British Geological Survey, Quito: 68 pp.

[20] Pacheco, D. (2013) Estudio geológico de las formaciones cuaternarias en la zona San Antonio de Pichincha - Pomasqui. Tesis de ingeniería. Escuela Politécnica Nacional - Quito: 157pp.

[21] Robin, C., Hall, M., Jiménez, M., Monzier, M., Escobar, P. (1997) Mojanda volcanic complex (Ecuador): development of two adjacent contemporaneous volcanoes with contrasting eruptive stules and magmatic suites. J South Am Earth Sci 10: 345 - 359.

[22] Robin, C., Eissen, J.P., Samaniego, P., Martin, H., Hall, M., Cotten, J. (2009) Evolution of the late Pleistocene Mojanda-Fuya Fuya volcanic complex (Ecuador), by progressive adakitic involvement in mantle magma sources. Bull Volcanol 71: 233 - 258.

[23] Robin, C., Samaniego, P., Le Pennec, J., Fornari, M., Mothes, P., Van der Plincht, J. (2010) New radiometric and petrological constraints on the evolution of the Pichincha volcanic complex (Ecuador). Bull Volc: DOI 10.1007/s00445-010-0389-0

[24] Samaniego, P., Egüez, A., Hibsch, C., Villagómez, R., Segovia, M. (1994) Estratigrafía y tectónica de la Cuenca Guayllabamba. Terceras Jornadas en Ciencias de la Tierra. Escuela Politécnica Nacional-Quito: 49-50.

[25] Soulas, J-P., Egüez, A., Yepes, H., Pérez, H. (1991) Tectónica activa y riesgo sísmico en los Andes Ecuatorianos y en el extremo sur de Colombia. Bol Geol Ecuat 2: 3 - 11.

[26] Spikings R., Winkler W., Hughes R., Handler R.. (2005) Thermochronology of allocthonous terranes in Ecuador:

Unraveling the acretionary and post-accretionary history of Northern Andes. Tectonophysics 339: 195-220.

[27] Vallejo C (2007) Evolution of the Western Cordillera in the Andes of Ecuador (Late Cretaceous-Paleogene). PhD thesis. Institute of Geology, ETH Zurich: 208pp.

[28] Villagómez, D. (2003) Evolución Plio-Cuaternaria del Valle Interandino Central en Ecuador (zona Quito - Guayllabamba - San Antonio de Pichincha). Tesis de ingeniería. Escuela Politécnica Nacional - Quito: 130pp.

[29] Winkler, W., Villagómez, D., Spikings, R., Abegglen, P., Tobler, St,, Egüez, A. (2005) The Chota basin and its significance for the inception and tectonic setting of the inter-Andean depression in Ecuador. Journal South Am Earth Sci 19: 5 - 19.

Estudio de los depósitos de ceniza del volcán Tunguharahua-2010: Transición del estilo eruptivo

Bustillos J.*, Le-Pennec J**,Samaniego P**, Eychenne J**, Troncoso L*, Ordóñez J.*, Gonza T,***

**Instituto Geofísico - Escuela Politécnica Nacional (IG-EPN)*
jbustillos@igepn.edu.ec; ltroncoso@igepn.edu.ec;jordonez@igepn.edu.ec
***Laboratorio Magmas et Volcans, Clermont Ferrand - Francia*
jeanluc.lepennec@ird.fr;J.Eychenne@opgc.univ-bpclermont.fr; pablo.samaniego@ird.fr
****Facultad de Geología y Petróleos – Escuela Politécnica Nacional(FGP-EPN)*
taty.nena@hotmail.com

Resumen: *El volcán Tungurahua desde su reactivación en 1999 ha alternado fases de elevada actividad volcánica, caracterizada por fuertes emisiones de gas y ceniza, explosiones estrombolianas y episodios de fuente de lava, así como también con fases de baja actividad representadas por débiles emisiones de vapor y ceniza, o de completa tranquilidad. Desde el inicio del proceso eruptivo, el fenómeno volcánico más persistente y de mayor afectación ha sido la caída de ceniza. El análisis textural, morfológico y litológico en las muestras de ceniza en el periodo explosivo de enero-febrero de 2010 indican un claro comportamiento de tipo estromboliano, el cual proyectó hacia superficie un magma desgasificado y de alta viscosidad. El bajo contenido de líticos y de fragmentos cristalinos a inicios de este periodo eruptivo implica una apertura paulatina del conducto volcánico. Por lo contrario, para el evento del 28 de mayo de 2010, los patrones texturales como fragmentos vesiculados hidro-volcanicamente, texturas tipo cabellos de Pelée y estructuras fluidas, indican que hubo un cierto grado de freato-magmatismo que liberó hacia superficie el magma de baja viscosidad y con un importante contenido de gases. El alto contenido de líticos densos y andesíticos, fragmentos escoráseos y poca presencia de clastos cristalinos, muestran la existencia de un tapón en superficie, que estalló por la presurización de los gases al interior, originando así el primer evento tipo "vulcaniano" en el Tungurahua. Algo similar sucedió en el evento del 22 de noviembre, en donde la alta vesicularidad de los componentes de la ceniza, implican un magma con importante desgasificación y pérdida de volátiles.*

Palabras clave: *Caída de ceniza, Dinamismo Eruptivo, Cenizómetro, Tungurahua*

Abstract: *Since the beginning of Tungurahua's eruptive process starting in 1999, the volcano has alternated between phases of elevated seismic activity characterized by emissions of gas and ash, strombolian explosions and episodes of lava emission, and by phases with diminished activity characterized by weake mission of gas and as hor complete tranquility. From the onset of the eruptive process at Tungurahua, persistent as hemissions have had the largest affect on the surround ingregion. The textural, morphological and lithological analyses of ash samples indicate that from January to February, 2010 cool, degassed lava was projected from th event in Strombolian fashion. The samples have low lithic and crystalline content indicating a gradual opening of the volcanic conduit. In contrast, textural evidence from ejecta erupted on May 28, 2010, including vesiculated fragments with fluid structure and Pelee's hair indicate that activity was phreato-magmatic and gas-rich. The presence of dense and esitic lithic fragments, scoria fragments together with the low number of crystallineclastics, indicates that during the eruption on May 28th, gases broke apart a cloggedvent, generating the first Vulcanian event at Tungurahua. Something similar happened in the November 22, 2010; where the high vesicularity of the components of the ash, involve asignificant magma degassing and loss of volatiles.*

Keywords: *TephraFall, Eruption Type, Ash Collector, Ash Characterization, Tungurahua Volcano*

.

1. INTRODUCCION

El riesgo volcánico es un concepto que va gradualmente adquiriendo la importancia necesaria, especialmente debido a las últimas erupciones catastróficas, que han producido la pérdida de vidas humanas; y al impacto y difusión que éstas han tenido en los medios de comunicación.

Paralelamente, también destaca la labor de concienciación y divulgación que se ha estado llevando a cabo por diversos organismos oficiales de todo el mundo, mediante la puesta en marcha de diversas iniciativas.

El estudio de la peligrosidad volcánica exige dividir cada uno de los episodios volcánicos en elementos muy sencillos que se evalúan de manera independiente. Cada uno de estos elementos constituye un peligro volcánico, definiendo para cada uno de ellos su magnitud (volumen, energía), alcance, duración del impacto y tiempo de recurrencia y propagación.

Uno de los peligros volcánicos de mayor afectación por su alcance y dispersión son las nubes de ceniza. Estas nubes son producto de las explosiones y emisiones de los volcanes durante periodos eruptivos.

Debido a que las nubes de ceniza cubren una superficie que se puede extender hasta cientos de kilómetros, la peligrosidad de este fenómeno estará determinada por el volumen de material emitido, la intensidad y duración de la erupción, la dirección y velocidad del viento [3]; y considerando los efectos en la salud (irritación de los ojos y de las vías respiratorias), problemas con el ganado, destrucción de plantas, daños en los motores (vehículos, aviones, maquinarias en general, transformadores, etc.), contaminación de fuentes y reservorios de agua y riesgo de colapsos de techos; es importante, mantener el seguimiento minucioso de las nubes de ceniza para minimizar el impacto por este fenómeno.

En el caso del volcán Tungurahua (Fig. 1), desde el inicio de la actividad eruptiva en 1999 hasta el momento, el fenómeno volcánico de mayor presencia, distribución y afectación en área ha sido la caída de ceniza como producto de las emisiones y explosiones que se han presentado continuamente en periodos de actividad eruptiva importante. Esta distribución y caída de ceniza ha estado controlada por la dirección de los vientos, que regionalmente van de oriente (E) a occidente (O).

Sin embargo, localmente existen variaciones en dirección a poca altura y distancia del vento [5].Es así que la estimación de la cantidad de tefra emitida por los volcanes activos es un aspecto importante dentro del contexto de vigilancia volcánica. Esta estimación puede mostrar variaciones susceptibles que indican la evolución hacia una actividad más tranquila, o por lo contario, hacia una actividad más violenta con la generación de fenómenos de mayor peligro como flujos piroclásticos, flujos de lava, colapsos o derrumbes.

Considerando que el Tungurahua es uno de los volcanes más activos del Ecuador continental y que su reactivación en 1999 ocasionó la evacuación de miles de personas, es evidente la necesidad de mejorar el conocimiento de los comportamientos eruptivos pasados y actuales, así como desarrollar técnicas adicionales de monitoreo volcánico que permitan una mejor evaluación de la actividad volcánica.

Por tal motivo el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional como ente ecuatoriano rector en el monitoreo sísmico y volcánico ha implementado un sistema de monitoreo en tiempo real para la afectación por la caída de ceniza. Este sistema ha permitido cuantificar en parte la cantidad de material volcánico emitido durante periodos importantes de actividad volcánica del Tungurahua, pudiéndose definir intensidad y magnitud aproximada de los eventos. Sin embargo, la emisión de material sólido que ha evacuado el volcán Tungurahua ha sido fluctuante, y estas variaciones presentan cierta incertidumbre. En el presente trabajo se pretende conocer el origen de estas variaciones.

Esto implica cuantificar de manera más concreta la cantidad de productos sólidos emitidos durante los periodos de alta explosividad y su comportamiento dinámico en su estilo eruptivo.

2. PERIODO ERUPTIVO 2010 Y MUESTREO DE CENIZAS

2.1 Actividad eruptiva 2010

En enero y febrero de 2010, el volcán Tungurahua después de 4 meses de relativa calma, incrementa rápidamente, pasando de niveles muy bajos a niveles altos en pocos días (Fig. 2). A partir de este repunte y gran liberación de energía (Fig. 2), el estilo eruptivo del volcán sufre un cambio importante. Manifestaciones internas y externas en el primer semestre de 2010 desencadenaron descensos súbitos de flujos piroclásticos debido al colapso de bloques incandescentes.

Actividad stromboliana que eyectó bloques incandescentes hasta 2 km sobre el nivel de la cumbre, y el rodar de los mismos hasta 1200 m bnm (bajo el nivel del cráter (Fig. 3); columnas eruptivas de hasta 7 km de altura con gran cantidad de ceniza, una amplia distribución del material volcánico con un volumen acumulado de $3*10^6$ m^3 de ceniza (Fig. 4; [5]) dominó este periodo. La actividad registrada en los meses abril y mayo, alcanzó los niveles más bajos

desde su re-activación en mayo de 1999 (Fig. 2).

Sin embargo, un incremento importante y muy repentino de la actividad sísmica a finales de mayo anticipaba una nueva re-activación. Es así, que el 26 de mayo se registra una explosión a las 11h12 (TU) que genera una columna eruptiva de 7 km de altura sobre el nivel del cráter, cuya dirección fue hacia el SO acompañada por el descenso de flujos piroclásticos por los bordes de los flancos N, NO, O hasta 800 metros bajo la cumbre. El evento más importante sucedió el día viernes 28 de mayo a las 13h47 (TU) iniciando con una explosión súbita, acompañada por un fuerte cañonazo y el descenso de flujos piroclásticos por las quebradas del flanco occidental y norte del volcán (Fig. 5).

La columna eruptiva alcanzó más de 10 km snc (sobre el nivel del cráter) y se dirigió al O-SO, provocando la caída de $2{,}2*10^6$ m^3 de material volcánico (Fig. 6; [5]), emisiones importantes de ceniza, se mantuvieron hasta julio de 2010. Durante los meses agosto-noviembre el volcán mostró un nuevo periodo de relativa calma.

Sin embargo, el 22 de noviembre a las 19h08 (TL GMT-5) se registra una explosión que provoca la salida violenta de material incandescente y el rodar de bloques por todos los flancos del volcán, alcanzando una distancia de 4 km bajo el nivel del cráter. Además se genera una columna eruptiva que ascendió rápidamente 6 km sobre el cráter y su posterior dispersión hacia el occidente (Fig. 7). Producto de esto se registró caída de pómez, ceniza y fragmentos volcánicos de tamaño de grava y lapilli en sectores como Bilbao, Yuibug, Chontapamba, Choglontús, El Manzano, y Cahuají (Fig.1).

Los componentes más finos de la columna eruptiva precipitaron en zonas como Guanando, Guano, Ilapo, Saguazo Cruz de Mayo, San Pedro de Sabañag, Santa Fe de Galán, Jaloa La Playa y Puñachizag ($0{,}5*10^6$ m^3 de tefra; Fig. 7). Después de este evento, la actividad del volcán se incrementó rápidamente, donde un nivel deactividad moderada, se caracterizó por la emisión continua de vapor de agua y gas con una carga moderada de ceniza.

Estas emisiones continuas lograron sostener columnas eruptivas que alcanzaron alturas entre 1 – 5 km sobre elnivel del cráter, cuya dispersión fue muy amplia, pero principalmente hacia el SO, O y NO.

Las semanas siguientes al 22 de noviembre la actividad superficial y sísmica del volcán se mantuvo sin mostrar cambios importantes hasta la mañana del sábado 04 de diciembre. De manera súbita se registra un violento incremento en la actividad sísmica y de las manifestaciones superficiales del volcán.

Este incremento de actividad (13h50 TU) desencadena en una fase altamente explosiva, en donde las ondas acústicas generaban una continua vibración de ventanales y en ocasiones del suelo. La salida de material volcánico se mantuvo constante, logrando sostener una columna eruptiva entre 3 y 4 km sobre el cráter , cuyo contenido de ceniza era moderado a alto, las emisiones continuas de ceniza generaron una nube de dispersión hacia el E-SE (Fig. 8). La proyección de material incandescente y el rodar de rocas por los flancos de volcán fueron continuos.

A las 14h38 (TU), se acentuó la fase explosiva, y se generó el descenso de flujos piroclásticos por las quebradas de Vazcún (1km bnc), Juive Chico, Viejo Minero, Mandur, Cusúa (hasta 1500 mbnc), Achupashal, La Rea y Choglontús (Fig. 8). A las 18h44 (TU), el volcán experimentó un descenso en su explosividad explosiva.

Después de esta fase de alta explosividad, la actividad en el volcán Tungurahua se mantuvo moderada, pero con una tendencia descendente. Sin embargo, el jueves 09 de diciembre (17h30 TL) ocurre un flujo piroclástico que descendió por la quebrada Cusúa en el flanco occidental del volcán (Fig. 9), el cual avanzó rápidamente y en pocos minutos descendió hasta 2000 mbnc (Fig. 9).

El flujo piroclástico fue debido a un derrumbe del material acumulado en el borde del cráter durante la fase eruptiva del 04 de diciembre. El 11 de diciembre fue muy clara la presencia de un pequeño flujo de lava que descendió por la quebrada La Hacienda (flanco occidental, Fig, 10) y se detuvo a 1000 mbnc.

Según el análisis de imágenes termográficas, el flujo descendió posterior a la actividad explosiva del 04 de diciembre (Fig. 10). Hasta el final del 2010 las explosiones eran menos numerosas, pero mantenían un nivel alto de energía, éstas dejaron de registrarse a partir del 25 de diciembre. Con el transcurso del mes, esta actividad cesó completamente, iniciando un nuevo periodo de relativa calma.

2.2 Sistema de Muestreo de Cenizas

La caída de tefra (ceniza y lapilli) ha sido el fenómeno volcánico de mayor presencia, distribución y afectación en estos 14 años de actividad del volcán Tungurahua (1999-2013), y tras las erupciones de julio y agosto 2006, y tomando en cuenta la necesidad de la cuantificación de los volúmenes de ceniza y caracterización del dinamismo eruptivo, el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional (IG-EPN), implementa un sistema de control de caída de ceniza casi en tiempo real.

El 27 de marzo de 2007 se instala una serie de recipientes (cenizómetros) alrededor del volcán. La ubicación de los recolectores de ceniza (Fig. 11) se la realizó considerando el régimen dominante de los vientos de la zona del volcán que controlan la distribución de las nubes de ceniza.

También se tomó en cuenta los poblados que más frecuentemente reportaron caídas de ceniza al Observatorio del Volcán Tungurahua (OVT, ubicado a 14 km al NNO del volcán) y la distribución de los depósitos de las erupciones de 2006. Estos recipientes se encuentran ubicados hacia el O, NO y SO del cono y a distancias no mayores a 20 km desde la cumbre (Fig. 11).

Esto debido a que el estilo eruptivo global tipo stromboliano del Tungurahua ha generado columnas eruptivas débiles que no han logrado formar una zona de paraguas (excepto agosto de 2001 y, julio y agosto de 2006), las cuales se caracterizan por tener una velocidad mucho menor que la velocidad del viento[3]y porque se forman debido a descargas de gases y partículas sólidas a través de una serie de explosiones discretas separadas por pocos minutos o varias horas [7].

Los recolectores de ceniza consisten en un recipiente de plástico de 20 cm de diámetro y 20 cm en altura, de alta resistencia, transparente y de geometría regular (Fig. 12). Éste, se encuentra apoyado en una base pesada, para evitar que el recipiente sea desplazado y se pierda parte de la muestra recolectada.

Considerando además que en la zona la pluviosidad es elevada, cada recipiente tiene 4 orificios a 2, 4 y 8 cm desde la base (depende de la zona donde estén ubicados) para evacuar el agua meteórica. Para evitar la pérdida y/o manipulación de los recolectores de ceniza, se involucró a la comunidad en el cuidado, instalando los recipientes en lugares como balcones, techos y terrenos pertenecientes a personas naturales u organismos gubernamentales y de socorro.

También se los instaló en lugares donde ya existe instrumentación de monitoreo del IG-EPN, como estaciones sísmicas, de medición de gases y/o deformación e imágenes térmicas (Tabla 1).

La implementación de este sistema, ha permitido tener un monitoreo y control casi en tiempo real de la caída de ceniza en la zona del volcán Tungurahua. Puesto que las emisiones y explosiones en épocas de actividad moderada-alta no han sido suficientemente energéticas como para tener un registro en el campo, y los recolectores de ceniza han permitido conservar el material sólido emitido y acumulado.

Usando estos recipientes se ha logrado obtener más de 300 muestras de ceniza y medidas de espesores (2007-2010). La recolección de la ceniza acumulada se realiza inmediatamente después de eventos importantes y dependiendo de la intensidad de las fases explosivas y/o cuando existe un acumulado mayor o igual a 1mm en el recolector más distal (Igualata, Fig. 11).

Esto, permite la medida de espesores para la elaboración de isópacas, que con la utilización de métodos de cuantificación [13], [9], [12], [4] han permitido estimar los volúmenes de material emitido, además han permitido realizar estudios de granulometría, textura y/o morfología de las partículas de ceniza [5].

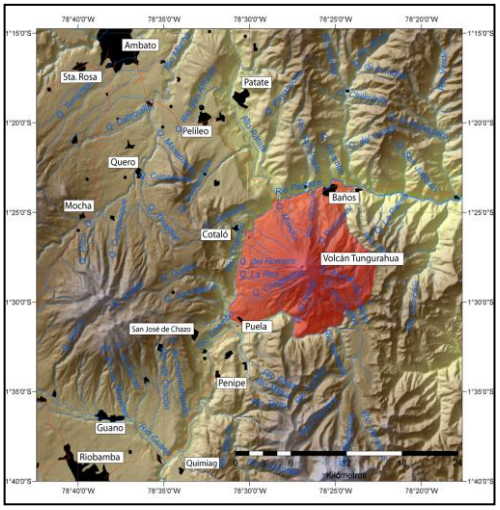


Fig. 1: *Ubicación regional del volcán Tungurahua (DEM 30 m)*

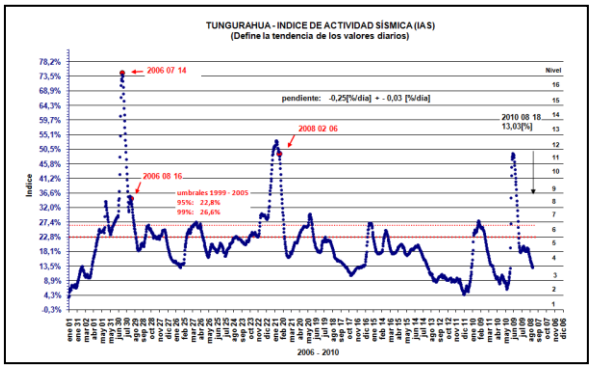


Fig. 2: *Índice de actividad sísmica donde se define la tendencia de los valores diarios. Nótese los picos de alto nivel de actividad durante julio y agosto de 2006, febrero de 2008, enero-febrero de 2010 y mayo-junio de 2010 (Fuente IG).*

Fig. 3: *Actividad tipo fuente de lava, proyección de bloques incandescentes que alcanzan una altura de 2 km snc y el rodar por todos los flancos del edificio volcánico (Foto: J. Bustillos-IG).*

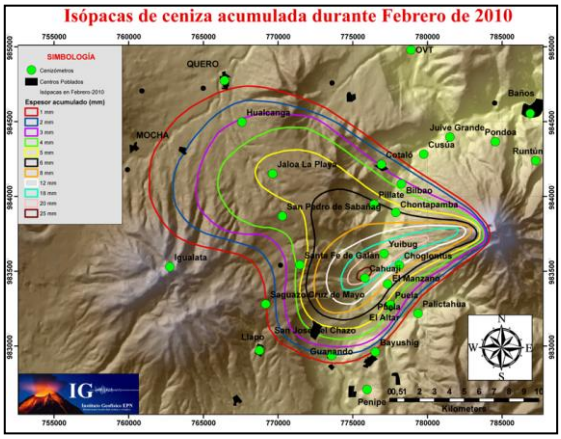


Fig. 4: *Isópacas de ceniza acumulada durante febrero de 2010. Nótese la distribución de los depósitos de ceniza en dos ejes; NO y O-SO producto del régimen local de vientos (Modificado de [5]).*

Fig. 5: *Flujo piroclástico del 28 de mayo cuya dirección es hacia el sector de Cusúa (Foto: M. Bécouze IG-IRD).*

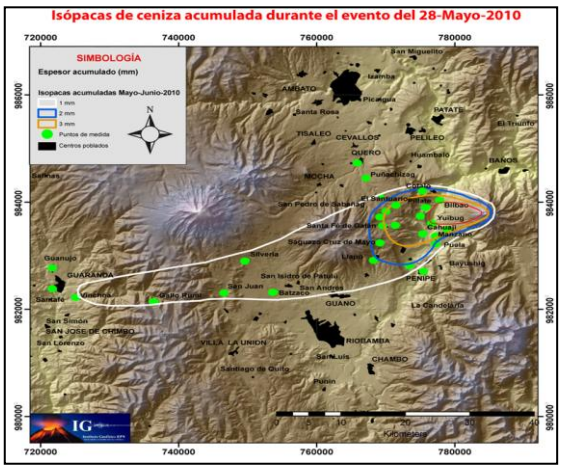


Fig. 6: *Isópacas de ceniza emitida durante el evento explosivo del 28 de mayo de 2010 (Modificado de [5]).*

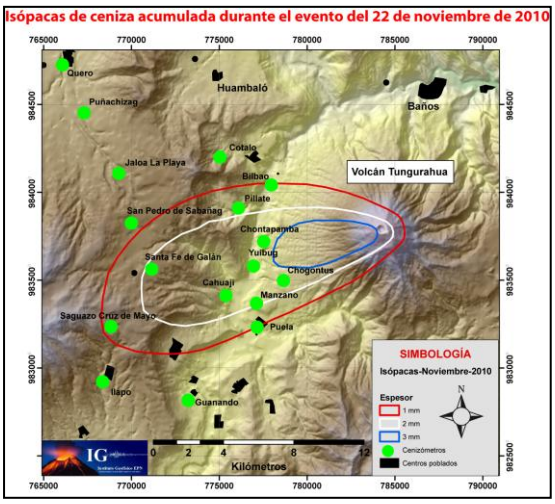


Fig. 7: *Isópacas de ceniza emitida durante el evento explosivo del 22 de noviembre de 2010 (Modificado de [5]).*

Fig. 8:*Descenso de flujos piroclásticos por la quebrada de Cusúa. La emisión de ceniza con cargamodera se dirige al E-SE (Foto: J. Ordóñez,*

Fig. 9: *Descenso del flujo piroclástico por la quebrada de Cusúa. Nótese la desmembración de un pequeño flujo el cual descendió por la quebrada Achupashal (Foto: Captura de imagen de video, J. Bustillos IG-EPN; Video: B. Bernard, IRD-IG).*

Fig. 10: *Flujo de lava que bajó el sábado 04 de diciembre (Foto: B. Bernard, IRD-IG).*

Fig. 11: *Red de colectores de ceniza alrededor del volcán Tungurahua instalada el 27 de marzo de 2007 (Modificado de [10].*

Fig. 12: *Cenizómetro, recipiente de plástico transparente que permite la recolección de ceniza (Foto: J. Bustillos-IG).*

CENIZOMETROS					
	UTM/WGS-84				
UBICACIÓN	X	Y	Z	RESPONSABLE	SITIO
Quero	766146	9847382	2866	Padre Rubén Sánchez	Terraza de la Casa Parroquial
Puñachizag	767320	9844602	3093	Mario Cajo	Terraza de la casa (Frente al estadio-Tienda)
Jaloa La Playa	799371	9841149	3292	Dina Fuentes	Techo de la casa junto a la lavandería
San Pedro de Sabañag	770027	9838309	3525	Víctor Sánchez	Terraza de la casa
Santa Fe de Galán	771197	9835654	3667	Romelia Sánchez	Terraza de la casa (Cabinas Porta-Plaza Central)
Saguazo Cruz de Mayo	768906	9832432	3723	Iglesia	Techo de la Iglesia
Ilapo	768485	9829336	3354	Guillermo Saiga	Parte superior de la pared Occidental de la casa
Guano	763636	9822118	2680	Bomberos	Terraza de la construcción nueva (Calle principal)
Penipe	775950	9827100	2200		Terraza del Municipio
Bayushig	776253	9829230	2783		Estación NOVAC-SUR
Huayrapata					Estación NOVAC-NORTE
Palictahua	779113	9831804	2426	Serafín Mérida	Techo de la casa del Presidente de la Comunidad
Choglontús	778620	9835029	2600	Víctor Zumba	Techo de la Casa de ChV Choglontús
El Manzano	777082	9833779	2573	Vicente Reyes	Casa del ChVManzano
Puela	777264	9832394	2488		Terraza de los baños en la plaza central
Cahuají	775555	9834174	2388	Ángel Alvarado	Techo de la casa de ChVCahuají
Guanando	773329	9828992	2386		Terraza de la Escuela de la localidad
Bilbao	777998	9840469	2302	Benigno Meneses	Casa de ChVBilbao
Pillate	776167	9839111	2302	Rodrigo Ruiz	Casa de TVPapa
Pondoa	784284	9843296	2598	Vicenta Vélez	Techo de la casa
Cusúa	779486	9842457	2224	Teresa Tite	Casa de TSCanadá
Juive	781242	9843601	2165	Luis Chávez	Techo de la casa de TVLima
OVT	778645	9849755	2020	Jefe de turno/Asistente	Parte superior de la Sisterna
Baños	787114	9845884	1805	UGR-Baños	UGR-Baños
Pelileo	773501	9853171	2589		Terraza del Municipio
Igualata	762750	9835300	4430		Terraza de la caseta de la repetidora
Chontapamba	777620	9838558	2329		Terraza de la casa
Yuibug	776839	9835810	2364		Terraza de la casa a la derecha del camino Penipe-Baños

Tabla 1: *Ubicación (UTM), responsable y lugar de instalación de los cenizómetros en la región del volcán Tungurahua.*

3. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE CENIZA

3.1 Distribución del tamaño de grano

La determinación de la distribución total del tamaño de grano presenta algunas dificultades debido a **(1)** problemas metodológicos relacionados a la integración del análisis de tamaño de grano de muestras simples, **(2)** a la escasez de datos y puntos de muestreo y **(3)** desigualdad en la distribución de los datos y puntos de muestreo [4]. Para minimizar estos impactos se ha escogido una serie de muestras puntuales colectadas por los recolectores de ceniza. Se han considerado 20 muestras, 7 de enero; 7 de febrero; 4 del 28 de mayo, y 2 del 22 de noviembre de 2010.

Enero de 2010

Esta fase explosiva está representada por el análisis de las muestras puntuales del 06, 12, 13, 20, 28 de enero de 2010 coleccionadas en el recipiente de Choglontús a 5 km al occidente del cono (Fig. 11). Además de dos muestras del recolector de Cahuají (10 km al O, Fig. 11) que representan depósitos acumulados del 01-10 de enero y 11-31 de enero de 2010. El depósito de ceniza presenta una distribución unimodal (Fig. 13 a-g), en donde la mediana comprende valores de 1.6 φ, 1.8 φ y 2,7 φ. El promedio varía de 1.85 φ - 2.7 φ. Todas estas muestras son dominantemente bien sorteadas y presentan valores entre 0.7 y 0.9 según los parámetros gráficos [11]. Además el coeficiente de asimetría indica una tendencia positiva; es decir, hacia la fracción más gruesa (Fig. 13 a-g).

Utilizando la difracción láser en las fracciones más finas (≤ 63 μm) se observa una distribución unimodal, donde la mediana gráfica muestra valores de 31,10 μm; 51,96 μm y 56,67 μm. El tamaño de grano promedio de las muestras analizadas es de 22,90 μm ; 44,25 μm y 57,73 μm. El coeficiente de asimetría es negativo.

Si consideramos las muestras que representan un periodo de acumulación como las coleccionadas en el sector de Cahuají se puede decir que presentan una distribución bimodal (Fig. 13g). Valores de la mediana muestra valores de 2.6 φ y 2.9 φ; 2.85 φ en promedio. Ambas muestras (01-10; 11-31 de enero) son bien sorteadas, los valores 1.2 y 0.9 según los parámetros gráficos [11]. El coeficiente de asimetría es negativo, mostrando una afinidad hacia los finos (Fig. 13).

Febrero de 2010

Se analizaron 7 muestras, 01, 02, 08, 09, 10, 12 de febrero. Los depósitos colectados fueron tomados del recolector de ceniza ubicado a 5 km al occidente del cráter (Choglontús, Fig. 11). No se analizaron depósitos de periodos de acumulación.

Fracciones granulométricas muestran una distribución unimodal, solo dos muestras son bimodales (Fig. 13h-m). En la fracción unimodal la mediana tiene valores entre 0.7 φ y 2.1 φ, el promedio varía de 0.85 φ - 2.28 φ. Todas las muestras presentan un buen sorteo de 0.6 a 0.8 según parámetros gráficos [11]. El coeficiente de simetría es positivo, reflejando la afinidad hacia la fracción más gruesa. Mientras que en la fracción bimodal (02 y 08 de febrero; Fig. 13i, j), la mediana tiene valores de 2.5 φ y 2.2 φ. El promedio varía de 2.45 φ - 2.75 φ. Presentan valores de sorteo de 0.8 y 1.0. El coeficiente de asimetría muestra una ligera tendencia hacia la fracción fina (Fig. 13h-m). Con ayuda de la difracción láser la fracción más fina del depósito (≤ 63 μm), muestra una distribución unimodal al inicio del periodo y bimodal al final del periodo.

Valores de 71,96 μm y 34,32 μm respectivamente representa la mediana. El tamaño promedio de los finos al inicio de periodo es de 71,27 μm y 23,78 μm al final. En ambos casos el coeficiente de asimetría tiene afinidad hacia los más finos.

28 de mayo de 2010

Para el análisis de la distribución del tamaño de grano se utilizó 4 muestras de la zona distal (hasta 15 km del vento, Fig. 11). La ubicación de las muestras de ceniza son a 13 km al occidente del cono, en la zona de Santa Fe de Galán; Saguazo Cruz de Mayo a 15 km al O-SO y a 15 km al O-SO en la carretera Santa Fe de Galán – San Pedro de Sabañag (UTM 769673 / 9836896, WGS-84).

La distribución del tamaño de grano es bimodal, únicamente la muestra del sector de Saguazo es unimodal (Fig. 13n-p). La mediana en la distribución bimodal presenta valores desde -0.6 φ a 1.3 φ. El promedio se encuentra entre -0.05 φ y 2.4 φ. Presentan un sorteo moderado entre 0.9 y 1.6 según los parámetros gráficos [11].

El coeficiente de asimetría no muestra ninguna tendencia. La muestra con distribución unimodal la mediana y el promedio tiene un valor -0.4 φ, un sorteo de 0.6; y presenta un coeficiente de asimetría nulo, por cuanto la mediana y el promedio gráfico son de similares valores (Fig. 13o). Analizando la fracción más fina (≤ 63 μm) se observa la misma distribución

bimodal generalizada, en donde el coeficiente de asimetría es negativo.

22 de noviembre de 2010

Para el análisis se consideró 2 muestras puntuales de los colectores de ceniza de Cahuají y El Manzano (Fig.11). El análisis granulométrico muestra una distribución unimodal (Fig. 13q-r), en donde la mediana varía entre 1.5 y 3.7 φ; con un promedio en el tamaño de grano entre 1.65 – 3.65 φ. Ambas muestras presentan un sorteo moderado a bueno, con un coeficiente de asimetría mostrando una tendencia hacia las fracciones finas (Fig. 13q-r).

3.2 Carácter del material sólido emitido, Textura y componentes

Existe tres mecanismos básicos para la formación de la ceniza: **(1)** exsolución de gases y explosión de vesículas producto de la descompresión dentro del magma cuando alcanza la superficie terrestre (fragmentación magmáticas), **(2)** enfriamiento y fragmentación explosiva del magma durante el contacto con agua subterránea y superficial como hielo, nieve o lluvia (erupciones freato-magmáticas), y **(3)** la pulverización e inyección de partículas desde las paredes del vento o en colapsos de cráter durante erupciones de vapor o agua caliente (erupciones freáticas; [10]).

Los fragmentos que componen la ceniza volcánica puede ser usada para interpretar las propiedades físicas de una erupción y su contenido de volátiles; estos datos pueden indicar además el grado de interacción entre el magma y el agua que bordea o está sobre el conducto volcánico.

Para la determinación del carácter del material sólido emitido por el volcán Tungurahua, se realizó un análisis morfológico y textural bajo un microscopio electrónico de barrido (MEB) con 12087 partículas y 115 imágenes respectivamente.

Las muestras estudiadas corresponden a la fase explosiva de enero-febrero de 2010, 28 de mayo de 2010 y 22 de noviembre de 2010. Las texturas y las formas de los clastos componentes de los depósitos de ceniza están principalmente basados en la descripción clásica [10], y los parámetros morfológicos de la partícula como circularidad, convexidad y elongación.

Enero – Febrero de 2010

Se distingue 4 componentes (Fig. 14), en orden de abundancia:

a. *Morfología blocky*. Presentan superficies vidriosas planares a curviplanares, intersecadas por varias o pocas vesículas. Ellos tienen una forma aproximadamente isométrica, en donde la geometría de las vesículas es variable, desde irregulares a sub-redondeadas. Ocasionalmente se pueden observar vesículas encorvadas sobre una burbuja que fue congelada cuando se expandía a través de la superficie del grano después de la fragmentación (Fig. 14 d).

b. *Cristales libres.* Se caracterizan por ser fragmentos sub-redondeados, redondeados y euhedrales. El fracturamiento de los cristales es comúnmente regular. Los cristales son plagioclasas y piroxenos.

c. *Fragmentos vítreos.* Se caracterizan por presentar una superficie curviplanar que en ocasiones muestran concavidades. El fracturamiento es concoidal; tienen forma de shard.

d. *Agregados.* Son clastos que se encuentran muy rara vez dentro de los componentes de la ceniza, presenta un perímetro irregular a sub-redondeado. Debido a las fuerzas electrostáticas que bordean al fragmento se encuentran adheridas finas partículas de material de alteración de la ceniza como arcillas o zeolitas.

En el análisis morfológico, que comprende el Sistema de Caracterización Automática de la Partícula (Morphology G3 – MALVERN), se puede decir que los fragmentos componentes de la ceniza presentan las siguientes características: **a)** cociente de aspecto entre 0.207 – 1.0; con un promedio de 0.76, **b)** diámetro de circularidad equivalente de 4.29 – 205.44 μm y un promedio de 129.8 μm **c)** la convexidad varía de 0.83 a 1.0; el promedio es de 0.977, y **d)** un promedio de circularidad de 0.817 variando entre 0.329 – 0.957 (Fig. 15). La homogeneidad en la convexidad y circularidad, las partículas no presentan elongación (Fig. 15).

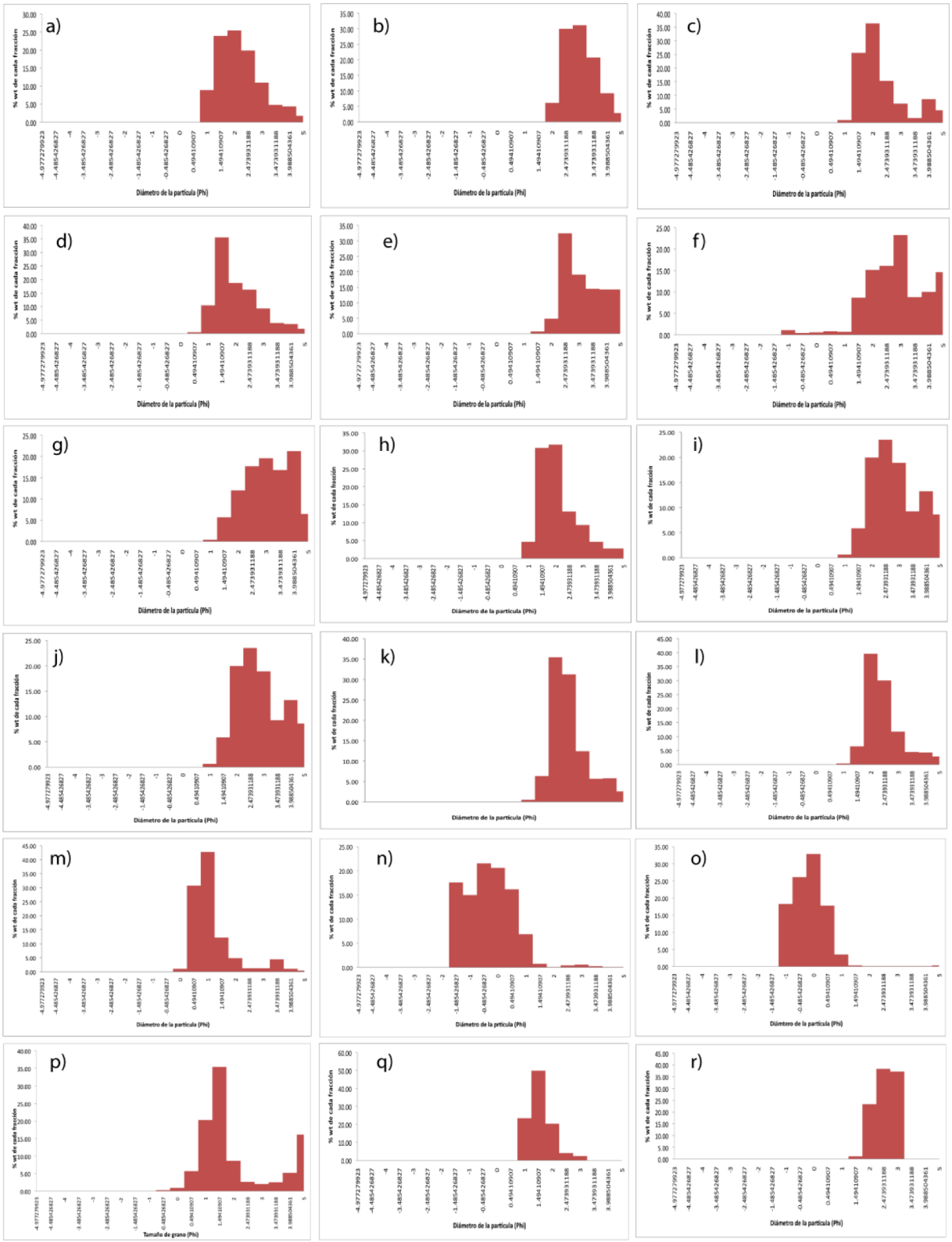


Fig. 13: *Histogramas % wt de cada fracción vs. tamaño de grano (phi) para,* ***a)*** *06-enero;* ***b*** *12-enero;* ***c)*** *13-enero;* ***d)*** *20-enero,* ***e)*** *28-enero, en el sector de Choglontús (ubicación Fig. 11);* ***f)*** *01-10-enero;* ***g)*** *11-31-enero, en el sector de Cahuají (ubicación Fig. 11);* ***h)*** *01-febrero;* ***i)*** *02-febrero;* ***j)*** *08-febrero;* ***k)*** *09-febrero;* ***l)*** *10-febrero;* ***m)*** *12-febrero en el sector de Choglontús (ubicación Fig. 11);* ***n)*** *Santa Fe de Galán;* ***o)****Saguazo;* ***p)*** *Pillate, del 28 de mayo de 2010 (ubicación Fig. 11);* ***q)*** *22-noviembre en el sector de Cahuají (ubicación Fig. 11);* ***r)*** *22-noviembre en el sector de El Manzano (ubicación Fig. 11) (Modificado de [10]).*

Los depósitos de ceniza en esta fase explosiva se compone de fragmentos de: a) *Escoria de color crema*, ésta se encuentra presente desde 1% a 83%, siendo más frecuente en las fracciones finas (a partir de 250 μm) y hacia el final del ciclo. b) *Escoria de color negro*, varía en presencia desde 2,39% a 74,70%, disminuyendo hacia las fracciones más finas, pero incrementándose hacia finales del periodo explosivo. c) *Líticos de color rojo*, tienen una presencia restringida hasta en un 13,10%, manteniéndose estable en todas las fracciones sedimentométricas (1.0 mm – 63 μm); sin embrago, su presencia es menos frecuente hacia el final del periodo eruptivo.

Por lo contrario, *los líticos densos*, se incrementaron hacia la fase final del periodo y son más frecuentes en las fracciones más gruesas (hasta un 45%). d) La presencia de *cristales libres* se incrementa hacia el final del periodo explosivo, alcanzando un máximo de 32%, siendo más frecuentes desde un tamaño de grano menor o igual a 180 μm. e) *Los agregados* son muy escasos, siendo estos más frecuentes al inicio de enero. f) La presencia de *pómez blanca* es excepcional (2,22%) y solo es frecuente hacia mediados y finales de febrero. g) *Clastos vítreos*, son frecuentes hacia las fracciones finas (≤ 180 μm).

28 de mayo de 2010

Según las descripciones morfo-texturales [10],se distingue los siguientes fragmentos (Fig. 16):

a. *Morfología "blocky".* Estos fragmentos se caracterizan por superficies curviplanares, intersecadas por vesículas de geometría irregularpoco alongadas y redondeadas. En ocasiones estas vesículas son de forma poligonal como un resultado de la interferencia mutua de las paredes de la vesícula durante el crecimiento de la misma.

   Se observa además que las vesículas exteriores se derrumbaron mientras la gota de magma aun estaba fundida, dejando depresiones liso-bordeadas y pilares entre las vesículas. En los clastos poco vesiculados se observa vesículas que estallaron después de la fragmentación, sin embargo las paredes curvas de la burbuja están preservadas. Este tipo de vesicularidad es producto de actividad freato-magmática y/o fragmentación hidrovolcánica [10] (Fig. 16b).

b. *Cabellos de Pelée.* Este tipo de fragmentos son muy comunes en los componentes de la ceniza (Fig. 16 c,d). Se caracterizan por tener dos texturas: a) la más común, muestran geometrías irregulares, en donde se observan estructuras alargadas tipo filamentos, poseen poca a nula vesicularidad.

   Los filamentos fibrosos y curvados muestran que el fluido estaba parcialmente fundido al momento de ser eyectado a la superficie. b) Menos frecuentes, pero los más importantes son las texturas tipo cabellos de Pelée, que en su mayoría son tabulares y rara vez presentan vesículas alargadas.

c. *Estructuras Fluidas*. Este tipo de clastos presentan una textura liso-curvada (Fig. 16 e,f). Es muy común observar vesículas encorvadas sobre una burbuja que fue congelada cuando esta se expandía a través de la superficie del grano después de la fragmentación. Ocasionalmente se observan vesículas como producto de una fragmentación hidrovolcánica. Fragmentos tipo lagrimas con superficies lisas y redondas se formaron por la tensión superficial dentro de una gotita fluida antes de que enfríe.

d. *Fragmentos Cristalinos*. Se encuentran presentes en las fracciones sedimentométricas a partir de 1 mm. Son cristales de piroxenos y plagioclasas, siendo de geometrías subhedral a euhedral. En las plagioclasas se observa claramente el clivaje paralelo y perfecto en la cara 001.

e. *Fragmentos Densos.* Son clastos de forma irregular, con superficies planas y en ocasiones rugosas. Es característico su fractura concoidea debido a lo vítreo de la matriz; presentan además morfología perimetral tipo bahías.

f. *Agregados.* Son muy escasos dentro de los componentes de los depósitos de ceniza, presentan una morfología redondeada y poligonal. Partículas finas de material de alteración como arcillas se encuentran adheridas debido a las fuerzas electrostáticas que bordean el clasto.

En el análisis morfológico en el Sistema de Caracterización Automática de la Partícula (Morphology G3), los fragmentos presentan un cociente de aspecto que varía de 0,286 a 0,99

con un promedio de 0,712. El rango de variación en el diámetro de circularidad equivalente es muy amplio debido a lo elongado de las partículas.

Valores entre 2,163 μm a 595,053 μm y 48,36 μm muestran lo irregular de su esfericidad. Parámetros morfológicos como la convexidad tienen valores desde 0,659 a 0,946, mientras que su circularidad entre 0,202 a 0,946; con un promedio de 0,731 (Fig. 15). La heterogeneidad en los valores de los parámetros de convexidad y circularidad muestran partículas elongadas y con un bajo cociente de aspecto (Fig. 15).

Las cenizas del 28 de mayo de 2010 está compuesta de: a) *Líticos densos*, son los más abundantes y su porcentaje en presencia se incrementa a medida que se aleja del vento. La ocurrencia de los fragmentos cambia desde un 16% en las fracciones finas hasta un 84% en las gruesas. b) *Escoria de color crema*, son los segundos más abundantes, alcanzando hasta un 92% en la muestra total como en las fracciones de 500 μm.

En general, a partir de un tamaño de partícula de 500 μm disminuye su ocurrencia hacia las fracciones más gruesas, manteniéndose uniforme hacia las finas. c)*Escoria de color negro*, es más frecuente hacia las zonas menos distales del volcán. Un máximo de 35% y un mínimo de 3% en presencia en la muestra, caracterizan a los fragmentos. d)*Líticos rojos*, son poco frecuentes, manteniendo estable la ocurrencia tanto en zonas mediales y poco distales.

Los fragmentos se encuentran presentes hasta en un 6% en la muestra total y en las fracciones más finas (125 μm), disminuyendo hacia las fracciones más gruesas, inclusive llegando a ser escasos (12%). e)*Cristales libres*, son abundantes a partir de un tamaño de grano de 1.0 mm, incrementando en general su presencia hacia los finos, cuyo porcentaje máximo es de hasta 9-10% de la muestra total. f)*Los agregados* son escasos, alcanzando hasta 5% en ocurrencia; son más frecuentes en fracciones entre 500 μm y 125 μm. g) *El vidrio*, es distinguible en fracciones menores o iguales a 355 μm; su valor máximo es de un 13% en la muestra total. Con respecto a la distancia desde el vento se mantienen estable.

22 de Noviembre de 2010

Se distinguen los siguientes fragmentos (Fig. 16 g, h):

a. *Escoria de color negro* presentan morfología blocky, consisten de fragmentos con superficies vidriosas planares a curviplanares, intersecadas por varias vesículas. Ellos tienen una forma aproximadamente isométrica, la geometría de las vesículas es variable, desde irregulares a sub-redondeadas. Se pueden observar vesículas encorvadas sobre una burbuja que fue congelada cuando se expandía a través de la superficie del grano después de la fragmentación.

   Rara vez se observan que las vesículas exteriores colapsaron mientras la gota de magma aun estaba fundida, dejando depresiones liso-bordeadas y pilares entre las vesículas y además vesículas que estallaron después de la fragmentación, sin embargo las paredes curvas de la burbuja están preservadas. Este tipo de vesicularidad es producto de actividad freato-magmática y/o fragmentación hidrovolcánica[10].

b. Fragmentos de *escoria color crema*, presentan una mayor vesicularidad que los componentes negros, en donde las vesículas son fibrosas y elongadas. Las vesículas son de forma poligonal como un resultado de la interferencia mutua de las paredes de la vesícula durante el crecimiento de la misma.

c. Los componentes *líticos de color rojo* presentan una morfología redondeada con alta vesicularidad. Estas vesículas son de abertura redonda y de estructura tabular.

d. *Fragmentos densos*, presentan una geometría subhedral, fractura concoidea y regular, no presentan morfología tipo bahías en su perímetro.

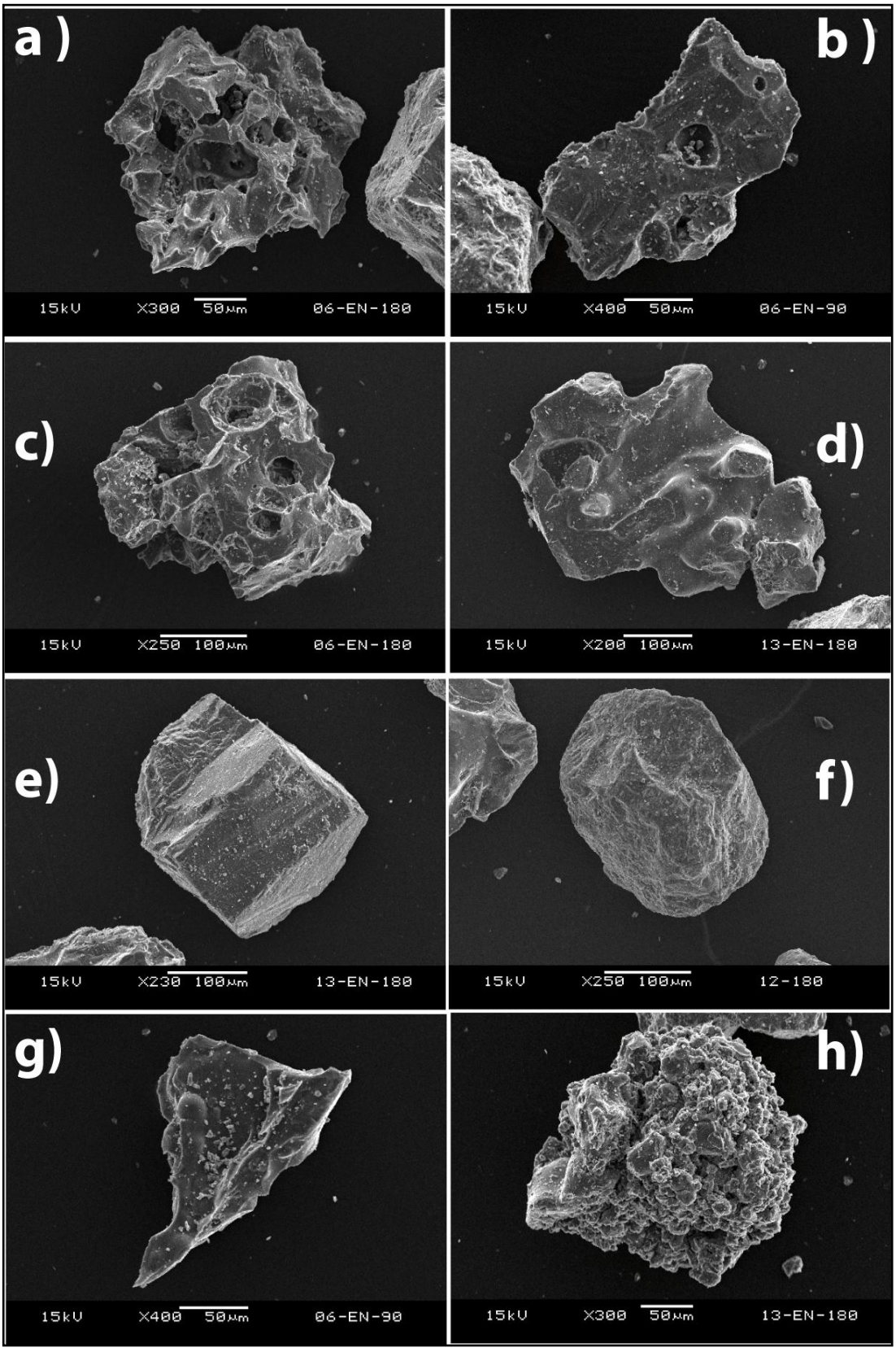


Fig. 14: *Imágenes MEB del periodo enero-febrero de 2010, en donde los literales* ***a), b), c), d)*** *muestran la morfología tipo "blocky"; los literales* ***e), f)*** *los cristales libres ;* ***g****) fragmentos vítreos;* ***h)****los agregados cristalinos (Modificado de [5]).*

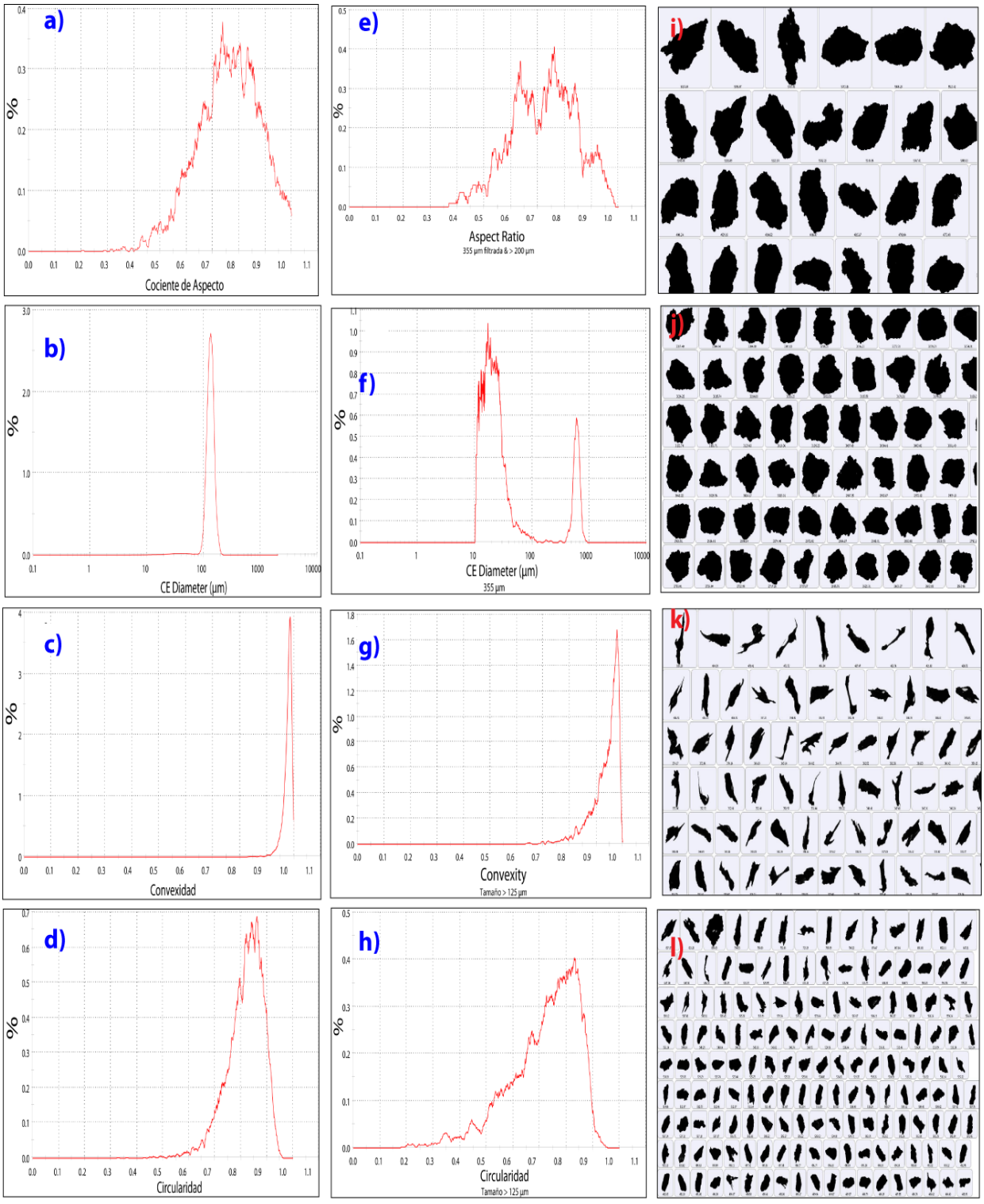


Fig. 15: a-h) *Curvas acumulativas que representan % de grano vs.parámetros morfológicos de la partícula.* ***a)*** *coeficiente de aspecto;* ***b)*** *coeficiente de esfericidad;* ***c)*** *convexidad;* ***d)*** *circularidad de las partículas de ceniza del periodo eruptivo enero-febrero de 2010;* ***e)*** *coeficiente de aspecto;* ***f)*** *coeficiente de esfericidad;* ***g)*** *convexidad;* ***h)*** *circularidad de las partículas de ceniza del evento eruptivo del 28 de mayo de 2010;* ***i-j)*** *imágenes obtenidas por el microscopio Morfology G3, en donde se muestra la geometría de las partículas componentes de los depósitos de ceniza del periodo explosivo enero-febrero-2010. Nótese que los granos no presentan elongación y la uniformidad en la convexidad y circularidad;* ***k-l)*** *imágenes de la morfología de la partícula de los depósitos de ceniza del 28 de mayo de 2010 obtenidas bajo el microscopio Morphology G3 – MALVERN (Modificado [5]).*

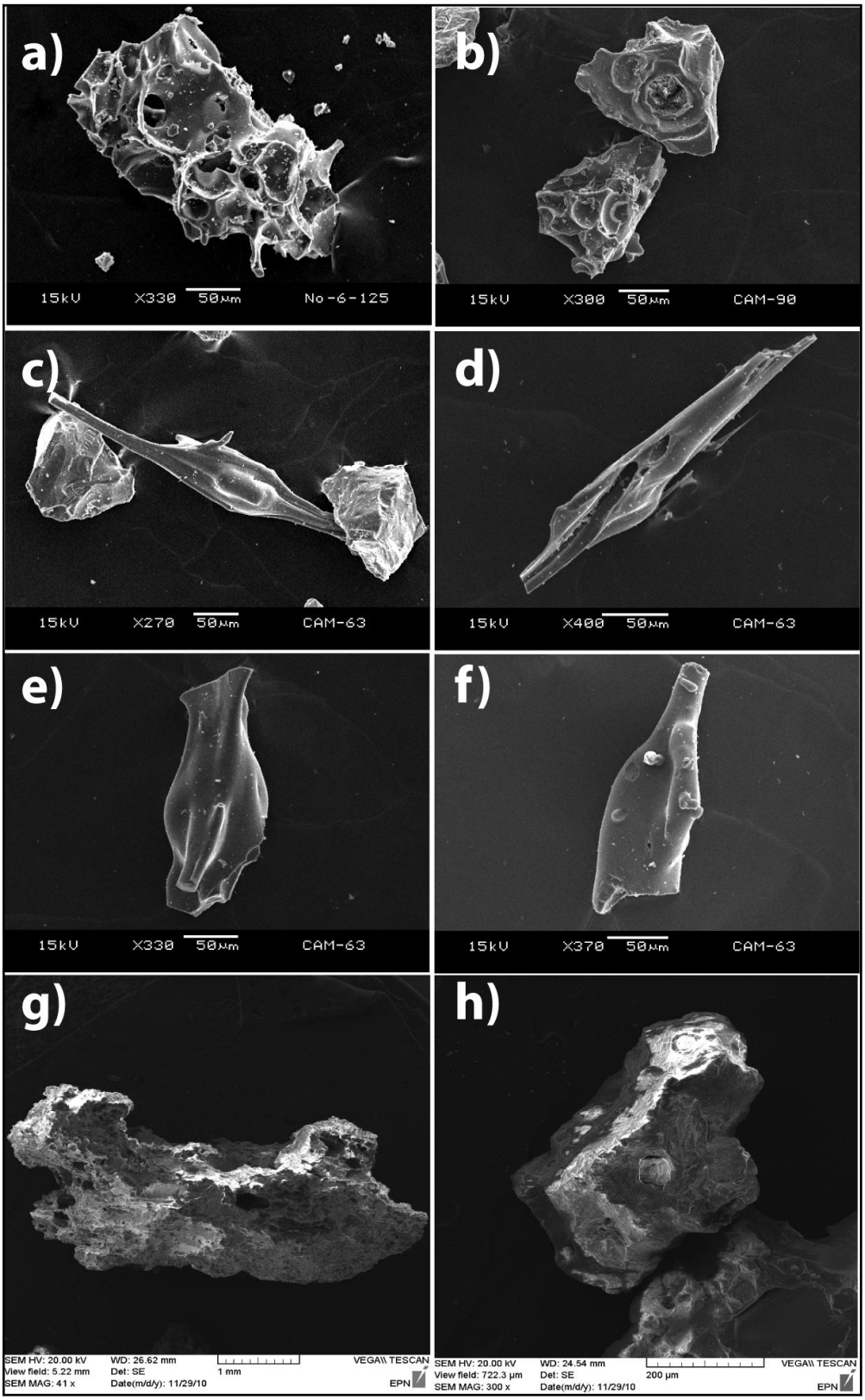


Fig. 16: *Imágenes MEB, en donde los literales* ***a), b)*** *muestran la morfología tipo "blocky"; los literales* ***c), d)*** *estructuras tipo cabellos de Pelée; los literales* ***e), f)*** *estructuras fluidas del evento eruptivo del 28 de mayo de 2010; y los literales* ***g), h)*** *morfología "blocky" del evento eruptivo del 22 de noviembre de 2010 (Modificado de [5]).*

4. DICUSION

La metodología de muestreo y cuantificación de material sólido emitido durante las fases explosivas en los volcanes han sido motivo de debate [1]; [4];[8], principalmente debido a que la toma de datos en el campo, que en la mayoría de los casos está restringida a parámetros como, el tamaño de la erupción, la carga de ceniza en las columnas eruptivas, al régimen local o regional de los vientos y a la conservación del depósito en el medio.

En el caso del Tungurahua, con la instalación de varios recolectores de ceniza (33 cenizómetros), a partir del 2007 se tuvo un mayor control del material sólido emitido y se complementó así el sistema de monitoreo del IG-EPN. La frecuencia de muestreo de los recolectores de ceniza están relacionados directamente a la actividad superficial del volcán (emisiones con carga moderada de ceniza), es así que en ocasiones el tiempo de acumulación ha ocasionado que parte de la muestra pierda componentes finos, y por lo contrario estos sean re-depositados por acción de los vientos, distorsionando así el trazo de las isópacas por ejemplo.

Además la situación topográfica de la zona circundante al volcán Tungurahua permite la re-movilización de la ceniza desde las partes altas (e.g. Choglontús, El Manazo, Bayushig) por acción de los vientos y posterior depositación en las zonas bajas (e.g. Cahuají, Guanando, Penipe), contribuyendo en fracciones finas al depósito inicial.

Varios, si no todos, de los recientes depósitos de tefra observados o estudiados tienen una distribución bimodal o polimodal en muestras individuales (e.g.[6]; [2]). En contraste, los depósitos de ceniza de las fases explosivas del volcán Tungurahua en el 2010 muestran una distribución unimodal, en especial durante el primer trimestre analizado y en eventos puntuales.

Esta distribución unimodal refleja que las columnas eruptivas no son muy energéticas y que el depósito de las partículas de ceniza se lo realiza en un ambiente no turbulento [1]. Esto es muy claro en depósitos puntuales o con un máximo de acumulación de 24 horas, evidenciando que no existe mucha influencia del régimen local y regional de los vientos y tampoco agregación en las partículas que distorsionen el medio de depositación(Fig. 13).

Por lo contrario, se observa una distribución bimodal (Fig. 13), en muestras cuyos depósitos mantienen varios días de acumulación, en donde el valor negativo de la asimetría define la tendencia a las fracciones finas. Esto mostraría que existe una influencia directa de una re-depositación de la ceniza re-movilizada por los vientos.

Caso contrario, la distribución bimodal en el evento del 28 de mayo de 2010, se debe principalmente a lo energético de la explosión que generó una columna eruptiva de 10 km snc, y que el ambiente de depositación fue turbulento. Además muestra que varias columnas eruptivas acompañaron a la gran explosión proyectando a la atmósfera material volcánico con mayor grado de fragmentación.

Considerando los componentes litológicos de la ceniza, la escasez de líticos en los depósitos iniciales de la fase eruptiva enero-febrero de 2010, muestran que la apertura del conducto no fue súbita, y más bien evolucionó paulatinamente a funcionar como un sistema de conducto abierto, así como también la presencia de cristales libres en los depósitos, los valores de parámetros morfológicos como convexidad y circularidad (Fig. 15).

Los fragmentos vesiculados (Fig. 14) es indicativo de una fragmentación enteramente de tipo stromboliana de un cuerpo magmático desgasificado y de alta viscosidad [10]. La abundante presencia de componentes densos con cristales de plagioclasas y piroxenos, fragmentos escoriáceos y poca presencia de fragmentos cristalinos libres, en el evento del 28 de mayo de 2010, que morfológicamente tienen valores bajos de convexidad, circularidad y cociente de aspecto bajo; y valores importantes de elongación (Fig. 15), muestran un claro rompimiento de un tapón en el vento principal.

Así como también la alta vesicularidad, que generalmente son de forma poligonal, y que muestran que las paredes exteriores colapsaron mientras la gota de magma aun se encontraba fundida. La presencia de vesículas que estallaron después de la fragmentación (Fig. 16b), indican claramente una interacción de agua con el magma o fragmentación hidro-volcánica [10] La aparición de texturas tipo cabellos de Pelée (Fig. 15c, d) y estructuras fluidas tipo lágrimas con superficies lisas y redondas (Fig. 16e, f), evidencian que el magma proyectado hacia superficie aun se encontraba caliente y fundido.

Esto indica que producto de una cierta actividad freato-magmática que dio origen alprimer evento tipo “vulcaniano” con la liberación del

magma de poca viscosidad luego del estallido o rompimiento de un tapón en superficie. Similar fenómeno, pero en menor proporción al 28 mayo, generó el segundo evento tipo "vulcaniano", el evento eruptivo registrado el 22 de noviembre de 2010.

5. CONCLUSIONES

- El análisis textural, morfológico y litológico en las muestras de ceniza de enero-febrero de 2010 indican un claro comportamiento estromboliano, el cual proyectó hacia superficie un magma desgasificado y prácticamente frío. El bajo contenido de líticos y de fragmentos cristalinos a inicios de este periodo eruptivo implica una apertura paulatina del conducto volcánico.
- El 28 de mayo de 2010, los patrones texturales: fragmentos vesiculadoshidro-volcanicamente, cabellos de Pelée y estructuras fluidas muestran un cierto grado de freato-magmatismo que liberó hacia superficie el magma aún fundido y con un importante contenido de gases. Además el alto contenido de líticos densos, fragmentos escoráseos y poca presencia de clastos cristalinos, muestran la existencia de un tapón en superficie, que estalló por la presurización de los gases al interior, originando un evento "Vulcaniano".
- La alta vesicularidad de los componentes de la ceniza del evento del 22 de noviembre de 2010, implican un magma con importante desgasificación y pérdida de volátiles. Esta desgasificación no produjo presurización suficiente en el sistema volcánico. Además un periodo de alta pluviosidad en la zona del volcán produjo una leve fragmentación hidrovolcánica, incrementando así la viscosidad del cuerpo magmático en profundidad. Sin embargo; la presencia de clastos densos de color gris azulado (andesita) con cristales de plagioclasas y en ocasiones con vesículas tabulares, muestra que existió un tapón el cual no permitía en parte la desgasificación interna del volcán, lo cual hizo que se acumule presión y desencadene en un evento tipo vulcaniano

RECONOCIMIENTO

Este trabajo fue gracias a la colaboración que mantiene el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional con el Institut de Recherchepour le Développement (IRD-Francia) y la Universidad de NiceSophia-Anripolis de Francia. Un agradecimiento muy especial al personal del Área de Vulcanología del Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional por contribuir desinteresadamente a la recolección de datos de campo, además por sus valiosas discusiones cerca del estilo eruptivo del volcán Tungurahua durante sus fases eruptivas.

REFERENCIAS

[1] Bonadonna, C., Ernts G. G. J., Sparks, R. S. J. "Thicknessvariations and volumen estimation of tephrafalldeposits: the importante of particle Reynolds Number". J. Volcanol. Geotherm. Res. V. 81, pp. 173-184., 1998.

[2] BONADONNA, C., MACEDONIO, G., SPARKS, R. S. J. "Numericalmodelling of tephrafalloutassociatedwith dome collapse and Vulcanianexplosions: applicationtoHazardassessmenton Monserrat". In: DRUITT, T. H., KOKELAAR , B. P., (eds). Theeruption of SoufrièreHillsVolcano, from 1995 to 1999. Geol. Soc. London Mem. v. 21, pp. 517-537., 2002.

[3] Bonadonna C., Phillips J. "SedimentationfromSorongvolcanicplumes". J. Geophys. Res. 108:2340-2368, 2003.

[4] Bonadonna, C., Houghton, B. F. "Total grain-sizedistriution and volumen of tephrafalldeposits". Bull. Volcanol., v. 67, pp. 441-456., 2005.

[5] Bustillos J. "Transición del estilo eruptivo durante las erupciones andesíticas en sistema abierto: Contribución al estudio de los depósitos de ceniza del volcán Tungurahua". Tesis de Master 2, Universidad de NiceSophiaAntipolis, Francia, 48 pp., 2010.

[6] Carey, S., Sigurdsson, H. "The 1982 eruptions of El Chichón volcano, Mexico (2): Observations and numericalmodelling of tephra-falldistribution". Bull. Volcanol., v.48, pp. 109-126., 1986.

[7] Carey S., Bursik M. "VolcanicPlumes". Encyclopedia of Volcanoes., 2000.

[8] Folch, A., Costa, A., Durant, A., and Macedonio, G: "A modelforwetaggregation of ashparticlesin volcanicplumes and clouds: 2. Modelapplication": Journal of GeophysicalResearch,v. 115, B09202, doi:10.1029/2009JB007176., 2010.

[9] Fierstein J., Nathenson M. (1992). Another look at thecalculation of fallouttephravolumes. Bull. Volcanol., v. 54, pp. 156.167.

[10] Heiken G., Kenneth Wohletz K. "VolcanicAsh". University of California Press, 246 pp., 1985.

[11] Inman, D. L. "Measuresfordescribingthesizedistribution of sediments". J. Sed. Petrol., v. 22, pp. 125-145., 1952.

[12] Legros F."Minimun volumen of a tephrafalloutdepositestimatedfrom a single isopach". J. Volcanol. Geotherm. Res. ,v. 96, pp 25-32., 2000.

[13] Pyle D. Thethickness, volumen and grainsize of tephrafalldeposits. Bull. Volcanol., v. 55, pp 523-535., 1989.

Sistema Informático para el Procesamiento y Análisis de Señales Sísmicas de Volcanes en el Ecuador.

Viracucha E. *; de la Bastida J. *;
**Escuela Politécnica Nacional, Instituto Geofísico*
Quito, Ecuador (e-mail: gviracucha@igepn.edu.ec; josedelabastida@hotmail.com)

Resumen: *El sistema SIPASS (Sistema Informático para el Procesamiento y Análisis de Señales Sísmicas), se desarrolló en el año 2011, Surgió como una solución para reemplazar a los anteriores programas para el análisis de señales sísmicas que poseía el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional (IGEPN), que únicamente funcionaban en computadores de más de 20 años de fabricación; con sistemas operativos obsoletos. Además, las diferentes tareas se realizaban en computadores distintos con diferentes programas informáticos, e incluso, algunas tareas requerían intervención manual. En vista de estos inconvenientes se decidió crear un sistema que le permitiera al auxiliar de sismología realizar el análisis, clasificación y procesamiento de las señales sísmicas con la utilización de un solo programa y a la vez eliminar los procesos que se ejecutaban de forma manual.*

Palabras clave: *Sistema informático, Procesamiento y Análisis de Señales Sísmicas, Código de Análisis Sísmico, Transformada Rápida de Fourier.*

Abstract: *The system SIPASS (Information System for Processing and Analysis of Seismic Signals), was developed in 2011, emerged as a solution to replace the current program for the analysis of seismic signals had the Geophysical Institute of the National Polytechnic School (IGEPN) that only computers operating in over 20 years of manufacturing, operating systems obsolete. Furthermore, different tasks were performed on different computers with different software, and even some tasks requiring manual intervention. In view of these problems it was decided to create a system that would allow the auxiliary seismology perform the analysis, classification and processing of seismic signals using a single program while eliminating the processes that are executed manually.*

Keywords: *Computer system, Signal Processing and Seismic Analysis, Seismic Analysis Code, Fast Fourier Transform.*

1. INTRODUCCION

El Ecuador se encuentra localizado en el cinturón de fuego del Pacífico, en una zona de subducción donde convergen la placa Oceánica Nazca y la Continental Sudamericana. Este sistema de subducción es el responsable de la actividad volcánica y sísmica en el Ecuador. El arco volcánico ecuatoriano forma parte de la Zona Volcánica Norte de los Andes , que se extiende desde los 5° N (volcán Cerro Bravo, en Colombia) hasta los 2° S (volcán Sangay, en Ecuador) [4]. 5 volcanes considerados como activos, debido a que su última erupción se registró en tiempos históricos (hace 500 años), este grupo lo conforman El Cayambe, Guagua Pichincha, Chacana, Cotopaxi y Sumaco. Adicionalmente tenemos 3 volcanes en Erupción como el Reventador, Tungurahua y Sangay [1].

El Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional (IGEPN), mantiene un sistema de vigilancia permanente las 24 horas al día, los 365 días del año, que le permite dar una respuesta inmediata ante una crisis sísmica o volcánicas, en el territorio ecuatoriano.

Diariamente, personal del IGEPN trabajan en el monitoreo, análisis y procesamiento de señales sísmicas, estableciendo conclusiones y posibles previsiones, con el fin de informar oportunamente sobre distintos aspectos de su estudios y sus observaciones.

1.2 Antecedentes

El IG-EPN desde sus inicios a finales de los años 80 hasta marzo del 2011, no contaba con un único programa informático que le permitiera realizar rápidamente el análisis y procesamiento de las señales sísmicas. Además, diferentes

tareas se realizaban en distintos computadores con diferentes programas informáticos, e incluso algunas tareas requerían intervención manual, como el cambio de tambor de registro. Cada tambor duraba 24 horas de registro y grabación. A la media noche de cada día estos debían ser cambiados por uno nuevo (Fig. 1).

Figura 1. Registradores, estaciones sísmicas de diferentes volcanes monitoreados, con sus tambores de registro.

Para la obtención de un nuevo tambor de registro, se realizaba el proceso de ahumado (Fig. 2), con la ayuda de un mechero (bote de lata, trapo con diésel y fuego), este proceso consistía en someter al papel couché a fuego y humo, para generar un nuevo tambor de registro de color negro listo para registrar nueva información.

Figura 2. Ahumado de Tambor de registro sísmico.

Luego que el tambor de registro había terminado de registrar y grabar las señales sísmicas, se procedía al fijado de las bandas o registros sísmicos para su conservación, el cual consistía en sumergir la banda en alcohol con laca y dejarlo secar a temperatura ambiente (Fig. 3). Todo este proceso el auxiliar de sismología lo debía realizar diariamente, por lo que se generaba pérdida de tiempo e información. Durante crisis volcánicas se hacía durar menos tiempo el tambor para ampliar la resolución y en consecuencia el cambio, ahumado y fijado de la banda debía realizarse dos veces al día, siendo un proceso que consumía mucho tiempo.

Figura 3. Fijado y Conservación de bandas, registros sísmicos.

Finalmente el auxiliar de sismología encargado de procesar los datos símicos de los diferentes volcanes monitoreados, diariamente debían realizar el análisis y procesamiento de las señales registradas (Fig. 4). Los parámetros que se obtenían del registro sísmico eran: fecha y hora del evento, tipo de evento, coda, amplitud y periodo. Todos estos parámetros se los obtenía de forma manual y eran registrados en varios cuadernos, para finalmente ser ingresados a una hoja de cálculo.

Figura 4. Auxiliar de Sismología, realiza Análisis y Procesamiento de registros sísmicos del volcán Guagua Pichincha.

Con estos antecedentes se decide realizar el sistema informático de análisis y procesamiento de señales sísmicas (SIPASS), que actualmente constituye una herramienta de apoyo a los científicos y técnicos, en el análisis y procesamiento de las señales sísmicas de los volcanes.

Esta nueva herramienta permite analizar los sismos mediante espectros, aplicar filtros, calcular y obtener automáticamente los parámetros requeridos dentro del análisis y procesamiento de señales sísmicas, esta información es almacenada en una base de datos, en un periodo de tiempo corto.

2. SISMICIDAD VOLCANICA

La sismicidad volcánica, es muy importante en la vigilancia volcánica, dado que es una de las primeras manifestaciones, cuando entra en un proceso eruptivo en el caso de volcanes inactivos, o que permite observar cambios en los niveles de actividad en volcanes activos. Las señales sísmicas originadas en los centros volcánicos, son propias de los sistemas y representativas de su actividad. Muchas investigaciones se han dedicado a estudiar las diferentes señales sísmicas que pueden producirse debido a la actividad volcánica. Todas han contribuido de acuerdo a sus experiencias en diferentes volcanes activos y con el avance en la tecnología en la clasificación de los sismos de origen volcánico [2], [5], [7], [9], [10].

2.1 Tipos de eventos sísmicos que se generan en los centros volcánicos.

Un primer paso para poder estudiar la sismicidad de un volcán, es determinar y caracterizar los diversos tipos de señales que se obtienen desde uno u otro tipo de fuente. A continuación, se describen algunas señales típicas que se registran en un volcán, cuando el sismómetro es de corto periodo o de banda ancha, atendiendo exclusivamente a su forma en el dominio del tiempo.

"Eventos Volcano-tectónicos VT". También clasificados como alta frecuencia, las características de estos es muy similar a los de origen tectónico, poseen frecuencias altas, en las trazas se pueden diferencias las fases de la onda primaria (P) y la secundaria (S), generalmente se presentan en enjambres. El foco puede localizarse desde 1 a 20 km de profundidades y son localizados en o a distancias muy cercas del cráter activo. Son sismos asociados a rompimientos de rocas, aperturas de grietas. A menudo la actividad volcano-tectónica uno de los primeros signos de reactivación de un volcán, se ha visto que algunas erupciones han venido precedidas por un brusco incremento en este tipo de actividad sísmica [7]; en la (Fig. 5) se presenta un ejemplo de evento volcano-tectónico registrado en el volcán Tungurahua.

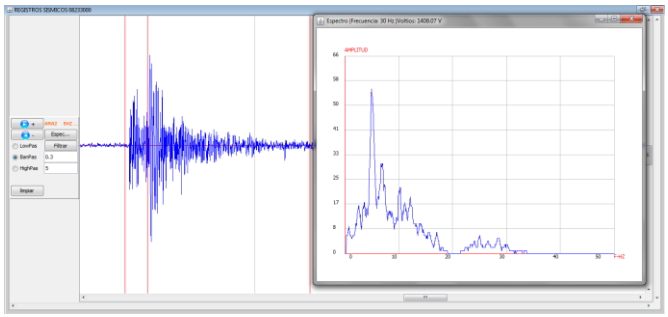


Figura 5. Evento volcano-tectonico, registrado el día 08/07/2013 a las 23h30 GMT en la estación ARA2 del volcán TUNGURAHUA. Se observa señal sísmica y espectro con frecuencia > 10 Hz.

"Eventos de Largo Periodo LP". Están relacionados al movimiento de fluidos magma y/o gases, son eventos de baja frecuencia, típicos de ambientes volcánicos. Están caracterizados por tener una duración entre los pocos segundos hasta algo más de un minuto, y con un contenido espectral muy limitado a unas bandas de frecuencia relativamente estrecha (0.5 < f < 5 Hz).A menudo es posible encontrar eventos LP, que aparecen perdidos por llegadas algo menos energéticas, a frecuencias algo mayores (f > 5 Hz), su comienzo suele ser emergente, por lo que resulta muy difícil determinar el momento exacto del comienzo de la señal [3]. En la (Fig. 6) se presenta un ejemplo de evento LP registrado en el volcán Tungurahua.

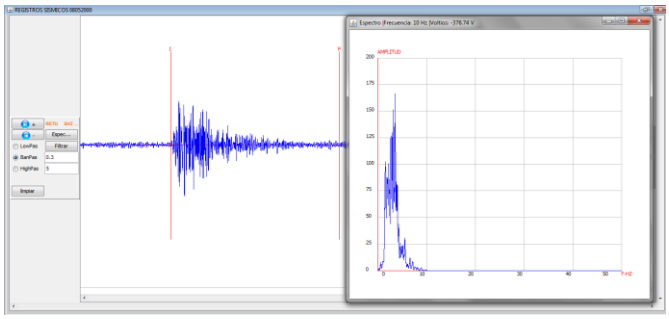


Figura 6. Evento LP registrado el día 08/07/2013 a las 05h20 GMT, en la estación de RETU del volcán TUNGURAHUA, se observa la señal sísmica y el espectro, mismo que se encuentra en un rango de 0 a 10 Hz.

"Eventos Híbridos HB". Como su nombre lo indica, son una combinación de los dos tipos anteriores, respondiendo a un fenómeno de fractura y movimiento de fluidos uno luego del otro o también simultaneaos, resultando en un contenido espectral, donde se observa 2 picos característicos de los eventos VT y LP (Fig. 7). Este tipo de eventos tienen un comienzo de altas frecuencias, normalmente una amplia banda espectral hasta más allá de 10 Hz [11].

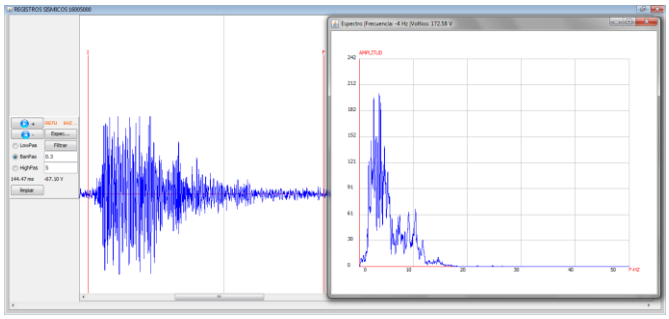


Figura 7. Evento HB, registrado el día 16/07/2013 a las 00h51 GMT en la estación RETU del volcán TUNGURAHUA, se observa el espectro que tiene 2 picos, la frecuencia > 10 Hz y el segundo la frecuencia > 15 Hz.

"Tremor Volcánico". El tremor volcánico es una señal sísmica caracterizada por mantener la amplitud constante durante un periodo de tiempo que puede oscilar entre los varios minutos y las horas (Fig. 8). Por otro lado el tremor volcánico está bien correlacionado con la salida de gases, vapor y ceniza [3].

- Tremor de alta frecuencia, es un tremor volcánico que contiene altas frecuencias > 6 Hz. Es ruido sísmico continuo que suele estar asociado a procesos superficiales como avalanchas, caídas de roca desde el frente de lava o fuertes desgasificaciones en los cráteres. A veces aparecen después de explosiones y pueden durar horas [3].

- Tremor Armónico, es tremor de frecuencias intermedias están en un rango de 1- 6 Hz. Pueden ser vibraciones de diversa duración, entre minutos a varias horas. En algunos volcanes el contenido espectral de este tipo de tremor está relacionado con el tipo de actividad, en fases tranquilas el tremor puede estar entre 1 Hz y en faces pre eruptivas las frecuencia varia hasta los 3 Hz [6].

- Tremor de baja frecuencia, posee frecuencias de alrededor de 0.5Hz o menos, normalmente se encuentra relacionado a oscilaciones del conjunto de la cámara magmática [6].

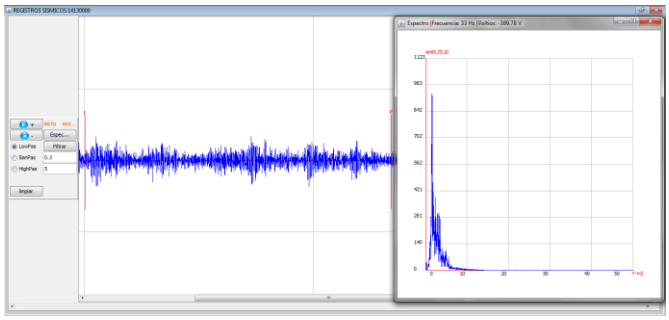


Figura 8. Tremor registrado el día 14/07/2013 a las 13h00GMT, en la estación de RETU del volcán TUNGURAHUA. Espectro con frecuencia > 6Hz.

"Explosiones". Las señales de explosiones en los edificios volcánicos corresponden, junto al tremor, a las señales sísmicas más características cuando se encuentra en marcha un proceso eruptivo. Estas señales por lo general tienen dos fases de llegada diferentes (Fig. 9). La primera asociada con la propagación en forma de ondas internas o superficiales de la explosión. La segunda es la llegada de lo que se conoce como ondas de aire, ondas de choque y ondas sonoras, con una velocidad de propagación clara de 340 m/s, [2], [3].

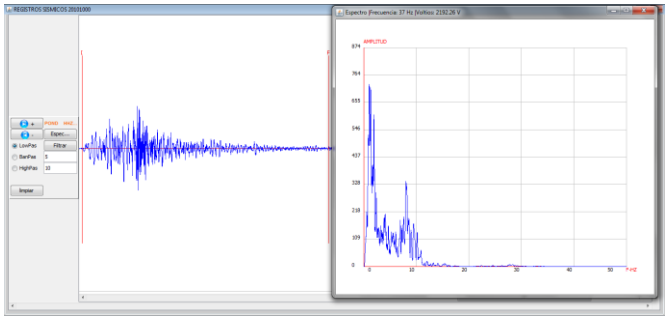


Figura 9. Explosión del día 20/07/2013 a las 10h17GMT en la estación de PONDOA del volcán TUNGURAHUA, Se observa señal sísmica acompañada de la onda acústica, espectro con dos picos, frecuencia >10Hz.

3. FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA SIPASS

3.1 Selección de estaciones y visualización de la señal sísmica.

Esta nueva herramienta informática, trabaja con archivos sísmicos en formato SAC (Código de Análisis Sísmico). Permite la selección de las estaciones sísmicas (Fig. 10), donde el programa lee la información de los archivos y los guarda en variables temporales; con estas variables se genera el directorio principal con la información de las estaciones seleccionadas previamente (Fig. 11).

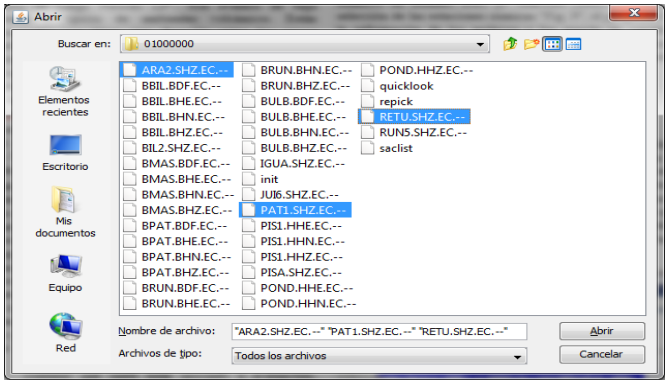


Figura 10. Archivos del volcán TUNGURAHUA, con las estaciones sísmicas.

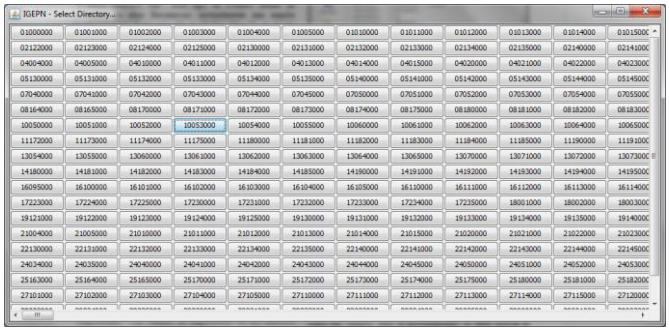


Figura 11. Directorio principal de estaciones sísmicas.

A continuación se selecciona un archivo del directorio principal para realizar el procesamiento de la señal sísmica. El sistema carga la información y el usuario visualiza la señal en pantalla de la estación o las estaciones que se hayan seleccionado (Fig. 12), se debe activar el botón de herramienta para visualizar los campos, dentro del procesamiento se debe activar el modo de picado, si se presiona el botón de 2 picados el programa le permite seleccionar dos segmentos de la señal, si se activa 3 picados, en este caso el programa permite seleccionar tres segmentos de la señal. Este modo de selección solo se realiza para eventos volcano-tectónicos, para obtener el tiempo de arribo de la s-p, dependiendo del número de picados el programa obtendrá: fecha y hora, estación, s-p, coda, amplitud, periodo, frecuencia máxima, rms. Finalmente presionamos el botón de

guardar, la información obtenida será almacenada en la base de datos de volcanes.

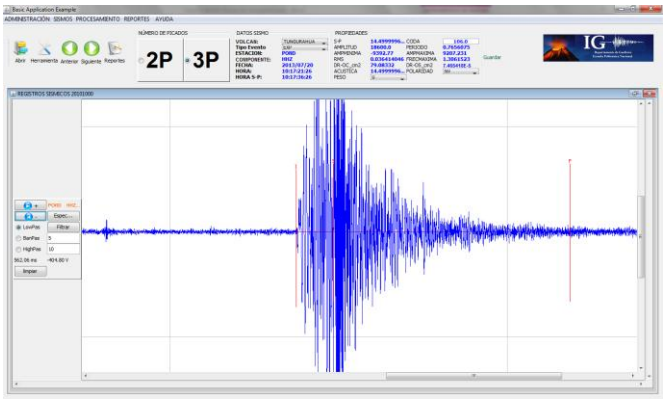


Figura 12. Pantalla de visualización y procesamiento de señales sísmicas, estación PONDOA, esta señal corresponde a una explosión registrada en el volcán Tungurahua el 20/07/2013 a las 10h17 GMT.

3.2 Determinación de tipo de evento sísmico en base al espectro.

Como se mencionó anteriormente, para determinar el tipo de evento de las señales sísmicas, se debe conocer los diferentes tipos de eventos sísmicos que los volcanes producen, el programa SIPASS, utiliza la FFT o Transformada Rápida de Fourier [8], para calcular el espectro de la señal, este algoritmo utiliza la información que genera la clase SAC, el programa verifica que el número de puntos almacenados en el arreglo, sea potencia de base 2 y si no lo es, el programa completa con ceros; finalmente el sistema realiza los respectivos cálculos y presenta en pantalla el espectro de la señal. El usuario verifica el rango de frecuencias y determina el tipo de evento, en la (Fig. 13) se observa una explosión registrada en la estación de Pondoa se observa que la frecuencia es <10 Hz y posee dos picos, el primer arribo es la parte sísmica y el segundo arribo es la parte acústica.

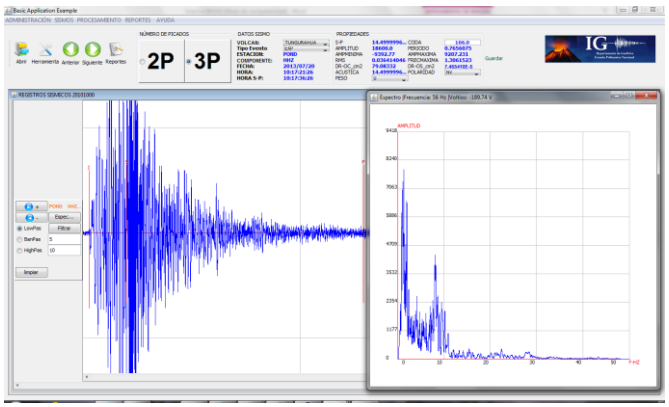


Figura 13. Espectro señal sísmica estación PONDOA, Explosión volcán Tungurahua frecuencias < 10 Hz, dos picos; uno de sísmica y otro de acústica.

3.3 Reportes y consultas de las señales sísmicas procesadas.

El sistema SIPASS, permite realizar la búsqueda de la información de las señales sísmicas procesadas, para lo cual se debe seleccionar cuatro parámetros como son: el volcán, tipo de evento, fecha desde y fecha hasta, debe presionar buscar y los resultados son presentados en pantalla (Fig. 14). Estos resultados, pueden ser exportados una hoja de Excel, esto permite a los usuarios actualizar la información estadística de los volcanes, que se llevan de manera paralela en soportes electrónicos menos versátiles.

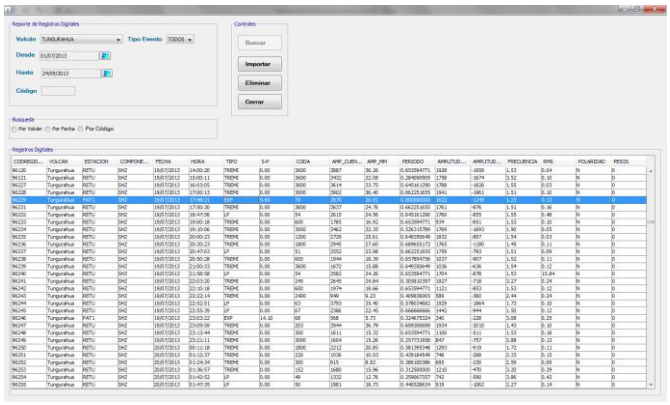


Figura 14. Reporte de señales sísmicas procesadas, señales procesadas del volcán TUNGURAHUA en la estación de RETU.

4. ARQUITECTURA DEL SISTEMA SIPASS

El sistema SIPASS utiliza una arquitectura 2 capas cliente-servidor, se desarrolla sobre la plataforma Java Estandard Edition (JSE), bajo el entorno de desarrollo Netbeans 7.1, que se ejecuta en el servidor de aplicaciones Apache Tomcat 6.0 y utiliza MySQL Server 6.0, como sistema de gestión de base de datos.

La arquitectura Cliente Servidor es importante, ya que la aplicación está instalada en diferentes estaciones de trabajo, mientras que la base de datos se encuentra centralizada en un servidor.

Varios usuarios pueden acceder a la base de datos desde cualquier estación de trabajo y a la vez estos mismos usuarios pueden trabajar analizando, clasificando y procesando las señales de un mismo volcán o de diferente volcán.

4.1 Principales clases utilizadas.

Dentro de la programación se implementaron varias clases, las principales y más importantes son: SAC es una biblioteca basada en (Código de Análisis Sísmico) para crear y administrar archivos de salida, la cual permite leer los archivos sísmicos que tienen este tipo de formato.

FFT (Fast Fourier Transform), algoritmo que permite realizar la transformada rápida de Fourier para obtener el espectro de la señal sísmica y calcular el periodo, en base al espectro se puede determinar qué tipo de señal es.

La clase Filtrado, permite quitar el ruido de fondo de la señal sísmica, el sistema utiliza tres tipos de filtrado, BandPass, LowPass y HigPass. Aplicando cualquiera de estos filtros, será posible observar con mucha claridad el evento.
Graphics, hizo uso de esta clase ya que posee algunos métodos que permiten graficar la información sísmica y el espectro de la señal.

5. DISCUSIÓN

5.1 Erupción del 14 de diciembre, 2012 volcán TUNGURAHUA.

El sistema SIPASS, empezó a funcionar desde marzo del 2011 sin ningún tipo de inconveniente, había funcionado en crisis pequeñas, pero no se lo había puesto a prueba durante una erupción. El 14 de diciembre del 2012 se produjo una erupción vulcaniana del volcán Tungurahua. El auxiliar de sismología encargado de procesar esta información; con la ayuda del sistema, rápidamente pudo analizar, clasificar y procesar las señales sísmicas, mismos datos permitieron ver cómo iba evolucionando estadísticamente la erupción que estaba en curso (Fig. 15), en lo que corresponde a la parte sísmica.
En erupciones anteriores, esto no era posible ya que el técnico encargado de realizar este proceso lo debía realizar de forma manual, esto le tomaba de 5 a 6 horas por lo que la información no estaba disponible en tiempo real.
Uno de los problemas que se tenía dentro del análisis y procesamiento de las señales, era en la lectura de bandas debido a que varias personas realizaban esta tarea. Esto causaba que algunos eventos estén mal clasificados o identificados, ya que algunas personas no tenían el mismo entrenamiento, ni un mismo criterio. Por lo que se generaba una base de datos inhomogénea.
Con el sistema SIPASS se elimino esto, debido a que las frecuencias son calculadas directamente desde la señal en un sistema digital. El auxiliar de sismología ya no podrá equivocarse al realizar el análisis y clasificación de las señales sísmicas, porque están definidas por su forma y sus frecuencias y así se obtiene una base de datos homogénea.

Se está desarrollando una nueva versión, la cual permitirá a futuro realizar localizaciones de los sismos procesados. Esto servirá para ver donde están localizados y a que profundidad se encuentran.

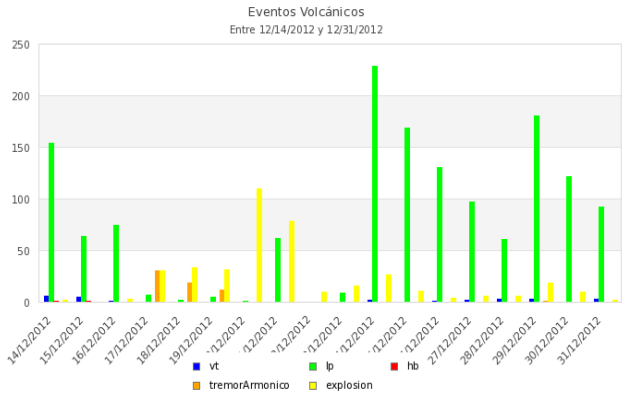


Figura 15. Datos estadísticos erupción del 14 de Diciembre 2012, volcán TUNGURAHUA.

6. CONCLUSIONES

Se eliminaron los registros de papel y el proceso de ahumado y fijado de bandas, el proceso de análisis, clasificación y procesamiento de señales sísmicas se lo realiza de forma digital, lo cual ha reducido notablemente el tiempo que les tomaba realizar este proceso. La infraestructura ha mejorado ya que se eliminaron los equipos sísmicos donde se registraba la información generada por los diferentes volcanes, en su lugar se colocaron pantallas en donde se visualiza esta información (Fig. 16).
Las señales sísmicas registradas por las estaciones sísmicas, son procesadas casi en tiempo real. El sistema SIPASS, permite analizar grandes cantidades de información sin que colapse o tenga algún inconveniente. Posee interfaces amigables, lo cual facilita su uso y manejo. Tanto los sistemas operativos de Windows y Linux utilizan Java Runtime Environment (JRE, Java Runtime), el sistema SIPASS puede funcionar sin problemas en cualquiera de esta dos plataformas, haciéndolo muy versátil.

Figura 16. Sala de registradores en la Actualidad.

RECONOCIMIENTO

Dra. S. Hidalgo, MSc. M. Segovia, "Muchas Gracias".

REFERENCIAS

[1] B. Bernard, D. Andrade. 2011. Volcanes Cuaternarios del Ecuador Continental, IGEPN Poster Informativo.

[2] B. A. Chouet. (1996). Long-period volcano seismicity: its source and use in eruption forecasting, Nature, 380: 309-316.

[3] B. A. Chouet, G. Saccorottl, M. Martini, P. Dawson, G. De Lucia, G. Milana, R. Scarpa. (1997). Source and path effect in the wave fields of tremorand explosions at Stromboli volcano, Italy, Journ. Geophysics. Res., 102: 15129-15150.

[4] F. Barberi, M. Coltelli, G. Ferrara, F. Innocenti, J.M. Navarro and R. Santacroce. 1988. Plio-Quaternary volcanism in Ecuador. Geological Magazine 125 (1): 1-14.

[5] I. Latter. (1979). Types and classification of volcanic earthquakes, 1976-1978. Geophysical Division Volcanological Observations at Tongariro National Park, Departament of Scientific and Industrial Research Report N°150, 60pp.

[6] J. Almendros, J. Ibañez, R. Ortiz. Array traking of volcanic tremor source at Deception Island, Antartica, Geophys.res Lett., 24:3069-3072.

[7] J. P. Beniot, R. Mcnutt. (1996).Global volcanic earthquake swarm database and preliminary analysis of volcanic earthquake swarm duration.Annali di Geofisica, vol XXXIX, n2: 221-230.

[8] R. Sedgewick and K. Wayne, Class Fast Fourier Transform, March 2011.

[9] S. R. McNutt. (2000a). Volcanic seismicity. In: Sigurdsson H. (Ed.), Encyclopedia of Volcanoes. Academic Press San Diego, 1015-1033.

[10] T. Minakami. (1974). Seismology of Volcanoes in Japan: Physical Volcanology. Elsevier, Amsterdam, 1-27p.

[11] V. Ferrazzini, K. Aki, B.A. Chouet. (1991).Characteristics of seismic waves composing Hawaiian volcanic tremor and gas-piston events observed by a near-source array, Journ. Geophysics. Res., 96: 6199-6209.

Formación de Hematita a Partir de Desechos Sólidos Producidos en la Extracción de Oro, Mediante Tratamientos Térmicos

Aguaiza S.*;Aldás O.*

**Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Física, Quito, Ecuador*
e-mail: santiagoepn@yahoo.com; oswaldo.aldas@epn.edu.ec

Resumen:*Se detectó la presencia del mineral hematita, luego de tratamientos térmicos en residuos sólidos producidos en el proceso de extracción de oro, las muestras provienen de la planta SODIREC, ubicada en la zona de Portovelo. Se tomaron 10 muestras provenientes de piscinas de lixiviación, de relaves finos y gruesos. Se realizaron calcinaciones de las muestras con temperaturas entre 150 y 1000ºC. Se realizó el estudio cualitativo y cuantitativo de las muestras calcinadas mediante Difracción de Rayos X utilizando la base de datos PDF-2 y los métodos de Hanawalt y RIR. Se encontró la presencia de hematita en las muestras calcinadas a temperaturas mayores a 600ºC, excepto en la muestra de relaves finos.*

Palabras clave: *Difracción de rayos X, fases cristalinas, tratamientos térmicos, difractogramas, patrón de difracción, RIR.*

Abstract: *Hematite was detectedafter heat treatments performed on leaching products that are obtained during gold extraction process; the samples were obtained from the mining factory SODIREC, which is located in Portovelo. Ten samples were taken from lixiviation pools, fine and coarse leaching samples. Heat treatments were performedto the samples with temperatures from 150 to 1000ºC. Qualitative and quantitative analysis were done by X-ray diffraction;the PDF-2 database,Hanawalt and RIR methods were applied. Hematite was found in the samples that were heated over 600ºC, but not in fine leaching samples.*

Keywords: *X-ray diffraction, crystalline phases, heat treatments, diffraction-graphs, diffraction pattern, RIR.*

1. INTRODUCCIÓN

La hematita tiene importantes aplicaciones en el campo industrial. Este mineral es utilizado como materia prima en las industrias del acero y del hierro ya que a partir de este óxido pueden obtenerse hierro puro, acero y diversas aleaciones [2,11]. El óxido de hierro en forma de polvo muy fino se conoce en joyería como rouge y se lo utiliza como elemento abrasivo para el pulido de joyas y lentes [6].La hematita se aplica también como pigmento y su uso ha sido inclusive aprobado en la industria de los cosméticos. Además, se tienen aplicaciones nuevas como nanopartículas de óxidos metálicos, ya que estos presentan mejores propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, químicas y físicas en relación a las de sus homólogas de tamaño volumétrico.

Entre estas nanopartículas, las de óxido de hierro han captado especial atención por sus aplicaciones en biomedicina, nanocatálisis, nano-dieléctricos, biosensores, cerámicos, pigmentos[3].A manera de ejemplo, materiales basados en nanopartículas de hematita están siendo utilizados en estudios para la descomposición del agua mediante energía solar [15, 18]. También las propiedades magnéticas de estas nanopartículas están siendo estudiadas a profundidad, por sus posibilidades de aplicación en la síntesis de los llamados nuevos materiales [14,16].

En el proceso de extracción de oro y plata en las plantas localizadas al sur de país, se desechan diariamente cantidades apreciables de material sólido que contienen metales importantes y que están convirtiéndose, incluso, en fuente de contaminación ambiental. Estudios anteriores reportan la presencia de polisulfuros metálicos en los relaves de la explotación de minerales al sur del país que contienen metales de transición muy importantes en la actualidad como hierro y zinc [8, 9, 17].

Entre las empresas de extracción de oro y plata del Ecuador está la planta industrial SODIREC. Esta empresa proporcionó las muestras de los desechos sólidos para ser estudiadas. Las muestras son de capas superficiales y profundas de dos piscinas de desechos con 7 y 17 años de antigüedad y de los relaves frescos obtenidos al finalizar el proceso de extracción del oro.

2. EQUIPOS Y MÉTODOS

El equipo de difracción de rayos X de cristales en polvo del Departamento de Física, donado a la Escuela Politécnica Nacional por la Universidad de Texas en Austin, fue

montado, puesto en funcionamiento y calibrado en el año 2001.

Mediante la difracción de rayos X se pueden caracterizar las fases cristalinas presentes en las muestras. A través de la determinación de la posición e intensidad de los picos de los difractogramas, y la aplicación de métodos, como el de Hanawalt y Fink, se pueden realizar estudios cualitativos[5].El método de Hanawalt compara los tres primeros picos de mayor intensidad del patrón de difracción, de la base de datos con el difractograma en estudio. Adicionalmente, mediante la aplicación de otros métodos, como el conocido como "*Reference Intensity Ratio*" (RIR), se puede realizar el estudio cuantitativo de las muestras[4].Para utilizar este método se prepara una mezcla de 50% corindón y50% de la muestra en estudio, luego se toma un difractograma de esta mezcla y se considera la razón de intensidades del pico de mayor intensidad de cada sustancia cristalina, esta se compara con la registrada en la base de datos, lo que permite determinar la proporción de cada fase cristalina presente en la muestra en estudio.

2.1Muestras y calcinación

Para determinar si factores como el tiempo, la exposición al oxígeno del aire y la granulometría (tamaño de grano) de las arenas afectan a la formación de compuestos, se tomaron muestras de capas de diferente antigüedad, profundidad y tipo de relave.

En la planta SODIREC existen 5 piscinas de lixiviación de desechos sólidos. La piscina número 1 fue clausurada y recubierta de pasto; la número 2 estuvo abierta desde 1993 hasta 1996; la número 3 estuvo abierta desde 1995 hasta 1996 y fue unida a la número 2; la número 4 estuvo abierta desde 1996 hasta 2003 y la piscina número 5 se encuentra abierta desde 2003.

La piscina de mayor antigüedad fue la piscina 2. Se tomaron 2 muestras de la capa superficial que presentaban aspectos diferentes a simple observación. La piscina número 4 fue la última en ser clausurada y se tomaron muestras de capas a diferente profundidad. La piscina 5 está abierta.

Posteriormente, para cada una de las muestras se realizó un proceso de calcinación. A fin de identificar las temperaturas a las cuales se produce la formación de fases cristalinas, se realizó el proceso de calcinación durante 2 horas temperaturas entre 150 y 1000ºC. El aumento y disminución de temperatura se realizó a 1ºC/minuto dando el tiempo necesario para la formación de las fases cristalinas así como evitar la posible fusión de algún compuesto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de ejemplificar los resultados obtenidos y entender la influencia del tiempo de exposición al ambiente, se discutirán los resultados de las muestras de las piscinas 2, 4 y 5, esta última nos permite efectuar el estudio de los relaves finos y gruesos.

3.1. Piscina 2

Se detectó cuarzo(SiO_2)y la sal de hierro $Fe_2(SO_4)_2(OH)_5(H_2O)$. Al calcinar la muestra 2 a temperaturas mayores que 600ºC se formó hematita(Fe_2O_3). Estos resultados son similares a los obtenidos de las muestras 1 y 3 de la capa superficial de la piscina 4, lo que significa que la diferencia de 3 años de exposición a la intemperie no influyesignificativamente en la composición de las muestras.

3.2. Piscina 4

Los relaves de la piscina 4 han sido expuestos al ambiente desde 1996. Entre los compuestos contenidos en las muestras 1 y 3 de la capa superficial se identificaron cuarzo y sal de hierro $Fe_2(SO_4)_2(OH)_5(H_2O)$.

En la bibliografía [1] se ha reportado que, en general, al calcinar hidróxidos y óxidos de hierro a temperatura mayores de 600ºC se forma hematita. En todas las muestras de la piscina 4 calcinadas a temperaturas mayores que 600ºC, se detectó la presencia de hematita, lo cual se enmarca en el estudio citado anteriormente. Adicionalmente el análisis cuantitativo determinó la presencia de 6% de hematita en la muestra 4 calcinada a 900ºC.

En las muestras 4 y 5, que son del fondo de la piscina, se detectó 8% de pirita (FeS_2), esto podría deberse a que el oxígeno del aire reacciona débilmente con las capas profundas de la piscina dejando residuos de FeS_2. Al calcinar las muestras 4 y 5 a temperaturas mayores que 600ºC se observa la formación de de la fosita ($CuFeO_2$) en un 3%.

3.3. Piscina 5: relaves finos y gruesos

Los relaves de la piscina 5 al momento de la toma de muestras, no habían sido sometidos al proceso de lixiviación, el cual consiste en remover las sales alcalinas de los residuos mediante la adición de agua.

En la muestra de relaves gruesos, al ser calcinada a temperaturas mayores a 600ºC se observa la formación de hematita [1], lo cual no se observa en la muestra de relaves finos al ser calcinada.

En los relaves frescos están presentes sulfuros, ya que todavía no han sido sometidos al proceso de lixiviación. En los relaves finos se observa la formación de cubanita ($CuFe_2S_3$) cuyo posible origen sería la calcopirita contenida en las rocas. En los relaves gruesos existe pirita y wurzita; que probablemente al ser calcinados dan origen a la hematita.

3.4. Formación de hematita

Como se mencionó anteriormente, los tratamientos térmicos permitieron la formación de hematita a temperaturas mayores que 600ºC. A manera de ejemplo, en las figuras 1 y 2, se observan los difractogramas de la muestra 1 calcinada a 150º y 900ºC. En estos difractogramas se observa claramente la formación de los picos correspondientes al patrón de difracción de la hematita.

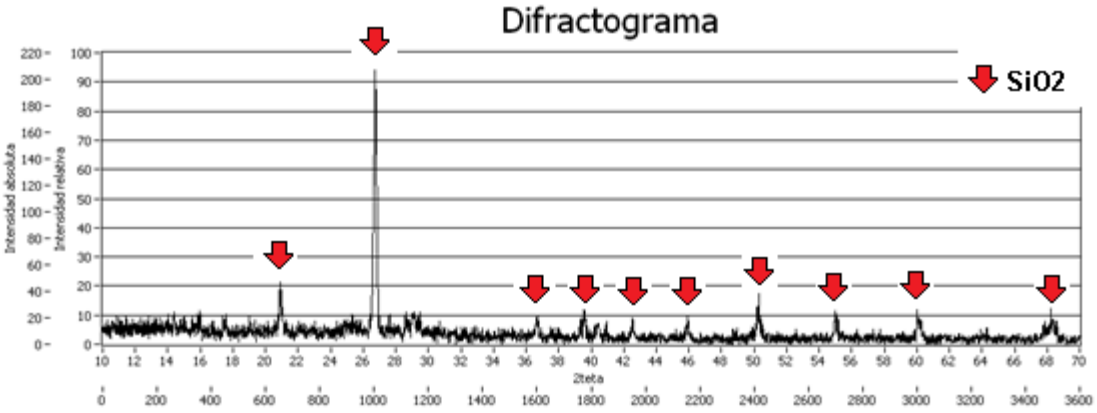


Figura. 1 Muestra 1 a T=150ºC

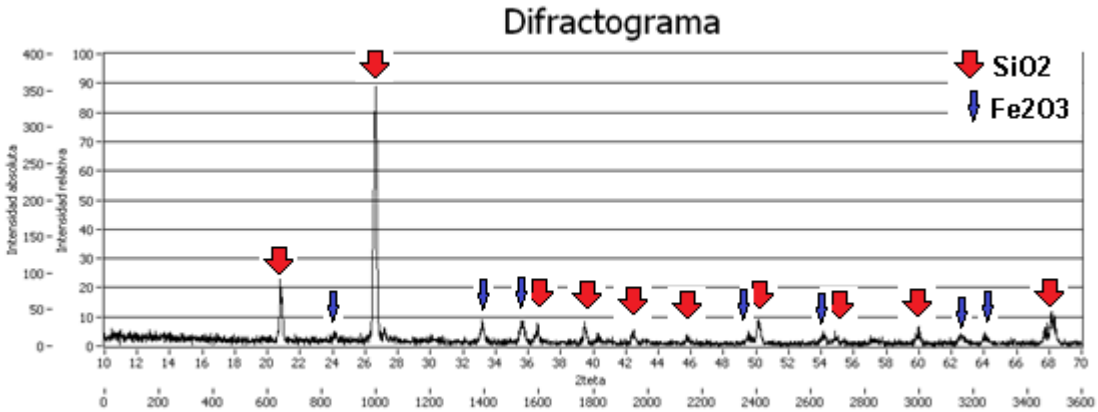


Figura. 2 Muestra 1 a T=900ºC

La hematita presenta propiedades magnéticas; la muestra 4 calcinada a 900º que contiene este compuesto, fue expuesta a un imán de neodimio que confirmó la presencia de hematita. Se detecta la presencia de hematita al calcinar las muestras de la piscina 4 y piscina 2, del relave general y de los relaves gruesos; estas muestras se las debe calcinar a temperaturas mayores de 600ºC [1, 10].

Considerando las propiedades magnéticas, la denominada temperatura de transición de Morin es la temperatura sobre la cual el material cambia de fase magnética, desde un estado antiferromagnético a un estado ferromagnético; por otro lado, la temperatura de Néel consiste en la temperatura sobre la cual el material pasa desde un estado ferromagnético a un estado paramagnético [13]. Según la bibliografía [7] la hematita tiene una temperatura de transición de Morin de 250 K y una temperatura de Néel de 948 K. Las propiedades magnéticas macroscópicas de la hematita pueden diferir de sus propiedades microscópicas; por ejemplo, la temperatura de transición de Morin disminuye con la reducción del tamaño de partícula, lo cual se ha verificado en nanopartículas[12].Estas propiedades magnéticas especiales de la hematita permiten plantear temas de investigación a futuro relacionadas conla formación de nanopartículas, las cuales presentan mejores propiedades eléctricas, ópticas, químicas y físicas en relación a las de sus homólogas de tamaño volumétrico.

4. CONCLUSIONES

Se ha realizado el análisis cualitativo y cuantitativo de los desechos sólidos producidos en la extracción de oro, a través del método de Hanawalt y el método RIR, utilizando la base de datos Powder Diffraction File(PDF-2) versión 2009 de la International Center for Data Diffraction (ICDD).

Se registró la presencia de hematita en casi todas las muestras calcinadas a 600ºC, excepto en la muestra 6 de la piscina 2 de 17 años de antigüedad y en la muestra 9 de relaves finos recién desechados. Al realizar el análisis cuantitativo en la muestra 4 calcinada a 900ºC se determinó la presencia de un 6% de hematita; en las demás muestras se estima un porcentaje similar ya que la razón de las alturas de los picos más intensos del cuarzo y la hematita no varían.

Se deberían realizar estudios más detallados sobre sobre la extracción y purificación de la hematita. Esto permitiría dar mayor utilidad a los residuos sólidos y reducir la contaminación del medio ambiente. Adicionalmente, se aprovecharía la recuperación de minerales muy importantes en la actualidad y que están siendo desperdiciados en el proceso.

REFERENCIAS

[1] G. Brindley y G. Brown, "Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification", Mineralogical Society, Londres, 1980, pp 362-372.

[2] D.W. Bruce, "Inorganic Materials", Chichester, John Wiley & Sons, 1992.

[3] P. Calvopiña, C. Valdivieso y V. Guerrero, "Síntesis Catalítica de Nanopartículas de Hematita y su Aplicación en la Remoción de Cromo (VI)", Revista Politécnica, Vol. 32, No.1, 2013, pp 65-69.

[4] F. Chung, "Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns", Journal Applied Crystallography, Vol. 7, 1974, pp 519-525.

[5] A. Clearfield, "Principles and Applications of Powder Diffraction", Blackwel Publishing Ltd, Chichester, 2008, pp 238.

[6] M. Cornell, "The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", 2º edición, Wiley & Sons, Munich, 2003, pp 29-521.

[7] M. Dang, "Interplay of Surface Conditions, Particle Size, Stoichiometry, Cell Parameters and Magnetism in Synthetic Hematite-like Materials", Hyperfine Interactions Magazine, Vol. 117, # 1-4, 1998, pp 271-319.

[8] E. De la Torre, E., "Monografía del Área Mineralurgia y Metalurgia Extractiva de Metales en el Ecuador", Escuela Politécnica Nacional, Quito, 1995, pp 5-13.

[9] X. Díaz, E. De la Torrey L. Castro, "El Procesamiento de Minerales en el Ecuador: Visión de un Metalurgista, Seminario La metalurgia del oro en el Ecuador", Quito, 1996.

[10] A. Ghosh, "Textbook of Materials and Metallurgical Thermodynamics", Prentice-Hall, New York, 2004, pp 190.

[11] M. Groover, "Fundamentos de Manufactura Moderna", Prentice Hall, México D.F., 1997, pp 84.

[12] W. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, 1960, pp 269- 278.

[13] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, New York, 1996, pp482.

[14] J.M. Pastor, J.I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, V. Recarte, S. Larumbe, "Entropy Change Linked to the Magnetic Field Induced MorinTransition in Hematite Nanoparticles", AppliedPhysics Letters, Vol. 100, 2012, pp 063102.

[15] K. Sivula, F. Le Formal, M. Gratzel, "Solar Water Splitting: Progress Using Hematite Photoelectrodes", ChemSusChem, Vol. 4, 2011, pp 432-449.

[16] A. Teja y P. Koh, "Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles", Progress in Crystal Growth andCharacterization of Materials, Vol. 55, 2009, pp 22-45.

[17] I. Vikentyev, "Mineralogy and Formation Conditions of Portovelo-Zaruma Gold-sulphide Vein Deposit", Geochemistry, Mineralogy and Petrology Magazine, Vol. 43, 2005, pp 148-154.

[18] L. Yongjing, Y. Guangbi, S. Stafford, Z. Sa y W. Dunwei, "Hematite-based Solar Water Splitting: Challenges and Opportunities", Energy & Environmental Science, Vol. 4, 2011, pp 4862-4869.

Aprendizaje Automático y Modelos de Clasificación. Aplicación en la Calificación Crediticia de los Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales Como Clientes del Banco del Estado

Cervantes J.*; Andrade J.*

**Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ciencias, Quito, Ecuador*
jairomcervantes@hotmail.com; jaime.andrade@epn.edu.ec

Resumen: *El documento presenta las características más importantes de los modelos de clasificación basados en análisis discriminante y máquinas de vectores soporte, siendo el análisis discriminante un método que permite identificar las características que diferencian a dos o más grupos. Por otro lado las máquinas de vectores de soporte constituyen nuevas estructuras de aprendizaje automático que han demostrado un excelente desempeño en aplicaciones de clasificación. La información utilizada para el entrenamiento y validación de las metodologías propuestas, está constituida por un conjunto de indicadores de gestión administrativa y financiera correspondientes a 221 Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales.*

Palabras clave: *Análisis discriminante. Máquinas de vectores de soporte.*

Abstract: *The paper presents the main features of classification models based on discriminant analysis and support vector machines, with the discriminant analysis method to identify the characteristics that differentiate two or more groups, and create a function that can distinguish the accurately as possible to members of either group. On the other hand, support vector machine are machine learning new structures that have demonstrated excellent performance in classification applications. The information used for training and validation of the methodologies proposed, consists of a set of administrative and financial management for Decentralized Autonomous Municipal Government 221.*

Keywords: *Discriminant analysis. Support vector machines.*

1. INTRODUCCION

En estudios de riesgos de crédito se han usado distintos métodos de clasificación para estimar la calificación crediticia, tales como el Análisis Discriminante, modelos Probit, Logísticos y Redes Neuronales[11]. Sin embargo muy poco se ha hecho respecto al estudio de riesgo crediticio en las entidades públicas en el Ecuador y la literatura formal al respecto es prácticamente inexistente. En razón a lo mencionado surge la inquietud de realizar una investigación tendente a utilizar Máquinas de Vectores de Soporte como técnica de clasificación de la calificación de riesgo de crédito y compararla con el método de Análisis Discriminante.

2. MARCO TEÓRICO

Las bases matemáticas que se va a revisar son el análisis discriminante [6]y las máquinas de vectores de soporte[15].

2.1Análisis Discriminante

Sean Ω_1, Ω_2 dos conjuntos, y $X_1, \dots, X_p$ variables observables, donde $\mathbb{x} = (x_1, \dots, x_p)$ las observaciones de las variables sobre un individuoω.

2.1.1 Análisis discriminante para dos grupos

Discriminador lineal: Sean μ_1, μ_2 los vectores de medias de las variables en Ω_1, Ω_2 respectivamente, y se supone que la matriz de covarianzas Σ es común. Las distancias de Mahalanobis[10] de las observaciones $\mathbb{x} = (x_1, \dots, x_p)$ de un individuo ω a las poblaciones son:

$$M^2(\mathbb{x}, \mu_i) = (\mathbb{x} - \mu_i)' \Sigma^{-1} (\mathbb{x} - \mu_i), \quad i = 1, 2.$$

La primera regla de clasificación consiste en asignar ω a la población más próxima:

$$Si \ M^2(\mathbb{x}, \mu_1) \begin{cases} < M^2(\mathbb{x}, \mu_2) & \longrightarrow \ \omega \ a \ \Omega_1, \\ > M^2(\mathbb{x}, \mu_2) & \longrightarrow \ \omega \ a \ \Omega_2 \end{cases} \quad (1)$$

La regla (1) expresada como una función discriminante, está dada por:

$$M^2(\mathbb{x},\mu_2) - M^2(\mathbb{x},\mu_1) = (\mu_2-\mu_1)\Sigma^{-1}(\mu_2+\mu_1) + 2\mathbb{x}'\Sigma^{-1}(\mu_1-\mu_2)$$

Definimos la función discriminante

$$L(\mathbb{x}) = \left[\mathbb{x} - \frac{1}{2}(\mu_1+\mu_2)\right]' \Sigma^{-1}(\mu_1-\mu_2) \quad (2)$$

y la regla de clasificación es:

$$Si\ L(\mathbb{x}) \begin{cases} > 0 & \longrightarrow\ \omega\ \ a\ \ \Omega_1, \\ < 0 & \longrightarrow\ \omega\ \ a\ \ \Omega_2 \end{cases}$$

2.1.2 Generalización del análisis discriminante en el caso de k grupos

Si se supone que el individuo ω ahora puede provenir de k grupos $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_k$ donde $k \geq 3$. Es preciso construir una regla que permita asignar ω a una de los k grupos sobre la base de las observaciones $\mathbb{x} = (x_1, x_2, \dots, x_p)$ de p variables.

Si la media de las variables en Ω_i es μ_i, y la matriz de covarianzas Σ es común.

Considerando las distancias de Mahalanobis de ω a los grupos

$$M^2(\mathbb{x},\mu_i) = (\mathbb{x}-\mu_i)'\Sigma^{-1}(\mathbb{x}-\mu_i),\ \ i = 1,\dots,k$$

un criterio de clasificación consiste en asignar ω al grupo más próximo:

Si $M^2(\mathbb{x},\mu_i) = mín\{M^2(\mathbb{x},\mu_1),\dots,M^2(\mathbb{x},\mu_k)\}$ asignamos ω a Ω_i. (3)

Introduciendo las funciones discriminantes lineales

$$L_{ij}(\mathbb{x}) = (\mu_i-\mu_j)'\Sigma^{-1} - \frac{1}{2}(\mu_i-\mu_j)'\Sigma^{-1}(\mu_i+\mu_j)$$

la función de decisión equivale a: si $L_{ij}(\mathbb{x}) > 0$ para todo $j \neq i$, asignamos ω a Ω_i.

2.2 Máquinas de vectores de soporte

Las máquinas de vectores de soporte son métodos relativamente nuevos para clasificación binaria. La idea básica radica en encontrar un hiperplano que separa los datos perfectamente en dos clases. Y luego la clasificación consiste en observar de qué lado del hiperplano queda el vector que representa un nuevo caso no conocido previamente[3, 4, 8].

2.2.1 Caso linealmente separable

Dado un conjunto de entrenamiento de tamaño N compuesto de pares atributo-etiqueta $(x_i, y_i), 1 \leq i \leq N$, siendo $x_i \in \mathbb{R}^n$ y $y_i \in \{-1, 1\}$, se desea obtener una ecuación para un hiperplano que divida dicho conjunto de entrenamiento, de manera que aquellos puntos con igual etiqueta queden del mismo lado del hiperplano. Si existe un hiperplano que aísle los puntos positivos de los negativos, se dice que los datos son linealmente separables.

El hiperplano que separa los datos es:

$$\pi: w \cdot x + b = 0 \quad (4)$$

Donde$w \in R^d$ es un vector normal (vector perpendicular) al hiperplano π, $|b|/\|w\|$ es la distancia perpendicular del hiperplano π al origen, y $\|w\|$ es la norma euclidea de w.

A partir del hiperplano separador definido por w y b se definen dos hiperplanos paralelos a éste de tal forma que los puntos más cercanos al hiperplano cumplan que $\pi_1: x \cdot w + b = 1$ y $\pi_2: x \cdot w + b = -1$. Así se tiene que los hiperplanosπ_1 y π_2 son paralelos, y el margen de separación entre ellos es $2/\|w\|$ y cumplen que no existe ningún vector del conjunto de entrenamiento que se encuentre entre ellos dos (ver Fig. 1).

Entonces para un conjunto de entrenamiento linealmente separable, se puede encontrar un clasificador lineal con máximo margen resolviendo el siguiente problema:

$$\min_{\omega \epsilon R^d} \frac{1}{2}\|w\|^2$$
$$\text{s.a}\quad y_i(x_i \cdot w + b) - 1 \geq 0, \forall\, i = 1,\dots,n, \quad (5)$$

En la Fig. 1 podemos observar que algunos de los vectores de ensayo se encuentran sobre el hiperplanoπ_1 o sobre el hiperplano π_2. Estos vectores son llamados vectores de soporte, y son los únicos que intervienen en la definición de los hiperplanos separadores ya que si sobre la Fig. 1 se mueven los restantes vectores, sin desplazar ninguno entre los hiperplano π_1 y π_2, los hiperplano separadores no cambian, es decir, la solución del problema permanece invariante.

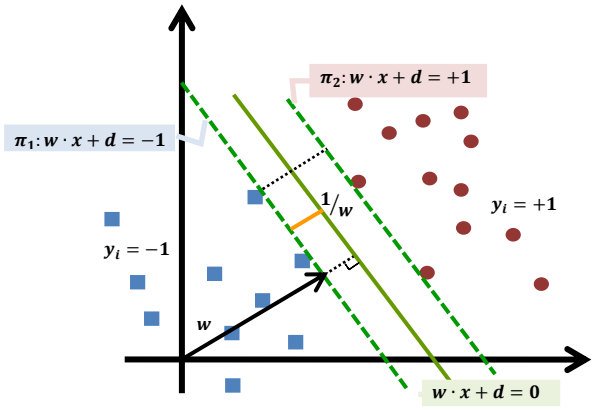


Figura 1. Concepto básico para entender el problema de clasificación a partir de las máquinas de vectores de soporte.

Para la resolución del problema de optimización en (5) se utiliza la técnica de los multiplicadores de Lagrange. Así la función objetivo es:

$$L_p(w,b,\alpha_i) = \frac{1}{2}\|w\|^2 - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i(y_i(x_i \cdot w + b) - 1) \quad (6)$$

Una vez conocidos los multiplicadores de Lagrange se determina una solución de la forma:

$$w = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i y_i x_i$$

dondew son los pesos del vector, α_i son los multiplicadores de Lagrange.

La búsqueda de los valores de w y α_i se convierte en un problema de programación cuadrática, el cual puede ser

solucionado por medio del algoritmo de secuencia mínima de optimización. La constante b se obtiene de las condiciones de Karush – Kunh – Tucker.

Una vez obtenido el vector w y la constante b la solución al problema de optimización en (5) consiste en determinar en que lado del hiperplano frontera (el hiperplano que se encuentran justamente en la mitad de los hiperplanos π_1 y π_2) se encuentra la nueva entrada de x y asignar la correspondiente clase (1 ó -1), es decir, asignar la clase mediante:

$$y = signo(w \cdot x + b)$$

2.2.2 Caso linealmente no separable

Para datos que son linealmente no separable, carece completamente de sentido buscar un hiperplano de separación. Sin embargo, no es difícil emplear las ideas generales del caso separable al caso no separable. Se castigará con un coste adicional la función objetivo cuando no se cumpla con las restricciones. Este castigo se puede indicar de forma explícita introduciendo una variable de holgura $\xi_i,\ i = 1, \dots, n$ en las restricciones, planteando los siguientes conjuntos de restricciones:

$$\begin{gathered} x_i \cdot w + b \geq +1 - \xi_i \text{ para } y_i = +1 \\ x_i \cdot w + b \leq -1 + \xi_i \text{ para } y_i = -1 \\ \xi_i \geq 0 \forall\ i = 1, \dots, n \end{gathered} \tag{7}$$

Ahora tenemos que para producir un error es necesario que el valor correspondiente ξ_i sea superior a la unidad (ver Fig. 2). Luego para que se produzca un error se tiene que cumplir que $\xi_i \geq 1$, entonces $\sum_i \xi_i$ es una cota superior del número de errores que se comete dentro del conjunto de ensayo, lo que significa que el castigo está acotado por $\sum_i \xi_i$ y de aquí que el castigo medio por cada vector de ensayo es menor que $\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \xi_i$.

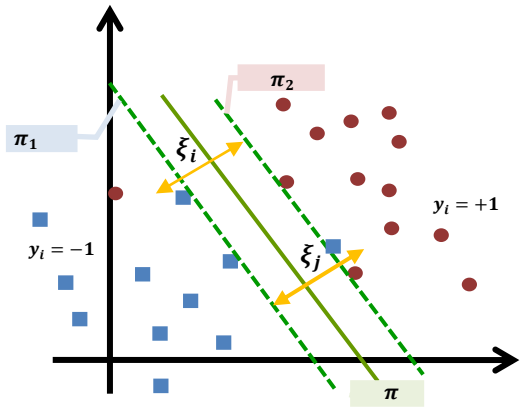


Figura 2. Presentación del parámetro de error ξ_i.

Por lo expuesto se puede plantear el siguiente problema de optimización:

$$\begin{gathered} \min_{w \epsilon R^d} \frac{1}{2}\|w\|^2 + C\sum_{i=1}^{n} \xi_i \\ \text{s. a} \begin{cases} y_i \cdot (x_i \cdot w + b) - 1 + \xi_i \geq 0, & \forall i \\ \xi_i \geq 0, & \forall i \end{cases} \end{gathered} \tag{8}$$

2.2.3 Máquinas no lineales de vectores de soporte

El principio de las máquinas de vectores de soporte no lineales consiste en mapear el espacio de entrada a un espacio de representación de dimensión mayor a través de una función núcleo elegida a priori. Para desarrollar el problema se sigue el siguiente desarrollo.

Sea una aplicación, a la que se denota por Φ, del conjunto de entrada $\mathcal{X} \subset R^d$ en un espacio vectorial$H$ dotado de un producto escalar:

$$\Phi: \mathcal{X} \subset R^d \rightarrow H$$

Ahora, se consideran los vectores transformados $\{\Phi(x_1), \dots, \Phi(x_n)\}$ en lugar de considerar el conjunto de vectores $\{x_1, \dots, x_n\}$ y se tiene que, si se plantea el problema de optimización original a estos vectores, es decir, se cambia de vectores de entrada y de espacio de entrada, entonces se tiene que los nuevos vectores entran a formar parte de la solución del problema, solo a través del producto escalar definido en H como funciones de la forma $\langle \Phi(x_1), \Phi(x_n) \rangle$. Por tanto si se considera una función$k: H \times H \rightarrow R$a la que se le denomina función núcleo, tal que

$$k(x_i, x) = \Phi(x_i) \cdot \Phi(x) = \langle \Phi(x_i), \Phi(x) \rangle \tag{9}$$

Solo es necesario conocer la función núcleo para resolver el algoritmo y no se necesita tener la forma explícita de la aplicación Φ.

Por tanto si se reemplaza $\langle x_i, x \rangle$ por $k(x_i, x)$ en la solución de los problemas de optimización, se habrá conseguido una máquina de vectores de soporte planteada en un espacio de dimensión superior (ver Fig. 3).

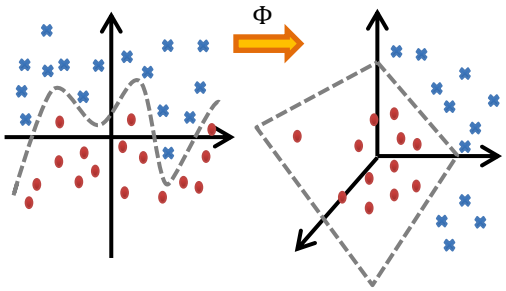


Figura 3. Idea del uso de una función para la transformación del espacio de los datos.

Resolviendo el problema de la máquina de vectores de soporte en un espacio de dimensión superior al del espacio de entrada, el cual trabaja con un conjunto de funciones lineales, el resultado es lineal en este espacio, pero no es necesariamente lineal en el espacio de entrada $\mathcal{X}$, con lo cual se está generalizando el problema a conjuntos de funciones no lineales.

Si transformamos los datos, el vector solución w queda $w = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i y_i \Phi(x_i)$ y en términos de los vectores de soporte$w = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i y_i \Phi(s_i)$. Donde por $\Phi(s_i)$ denota los vectores de soporte del conjunto $\{\Phi(x_i), \dots, \Phi(x_n)\}$.

Se puede ver que la aplicación Φ aparece explícitamente utilizada en la solución del vector $w \epsilon H$ dada en términos de

(10)

los vectores de soporte, no es necesario tener identificada la transformación Φ ya que la solución queda:

$$f(x) = \sum_{i=1}^{N_{VS}} \alpha_i y_i \langle \Phi(s_i), \Phi(x) \rangle + b$$

2.2.4 Máquinas de vectores de soporte para la multiclasificación

Se genera los problemas de clasificación a etiquetas múltiples. Así sea $\{x_i, \dots, x_n\} \subset \mathcal{X} \subset R^n$ un conjunto de vectores de entrada, $\mathcal{Y} = \{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_\ell\}$ el conjunto de todas las posibles etiquetas, con $\ell > 2$.

Para resolver problemas de multiclasificación, la forma más habitual de utilización de las máquinas de vectores de soporte admite dos tipos de arquitecturas:

La primera arquitectura para los problemas de multiclaficación son las máquinas de vectores de soporte biclasificadoras generalizadas, en la cual se construyen una función clasificadora global a partir de un conjunto de funciones dicotómicas.

El segundo tipo de arquitectura son las máquinas de vectores de soporte multiclasificadoras, generando una función global directamente considerando todas las clases a la vez.

La solución al problema de multiclasificación en las máquinas de vectores de soporte biclasificadoras generalizadas es transformar las ℓ particiones del conjunto de entrenamiento en el conjunto L biparticiones, en las cuales construye la correspondiente función discriminadoraobteniendo $f_1, \dots, f_L$ clasificadores dicotómicos o biclasificadores. A continuación mediante un esquema de reconstrucción, se realiza la función de los biclasificadores $f_i, i = 1, \dots, L$ con el objeto de proporcionar como salida final, a una de las ℓ clases posibles, $\{\theta_1, \dots, \theta_\ell\}$.

En el esquema de descomposición, las máquinas más utilizadas son las:

Máquinas de vectores de soporte $1 - c - r$ (iniciales de uno-contra-resto), donde cada función clasificadora parcial f_i enfrenta la clase θ_i contra el resto de las clases.

Máquinas de vectores de soporte $1 - c - 1$ (iniciales de uno-contra-uno), donde cada función clasificadora parcial f_{ij} enfrenta la clase θ_i contra la clase θ_j, sin considerar las restantes clases.

La máquina de vectores de soporte $1 - c - r$ fue dada por Vapnik. Estas máquinas multiclasificadoras construyen ℓ biclasificadores donde la función discriminante $f_k,\ k = 1, \dots, \ell$ discrimina los vectores de entrenamiento de la clase Z_k, del resto de vectores de las otras clases Z_k, esto es, si el biclasificador f_k lleva a cabo la discriminación de las clases sin error, entonces $sign(f_k(x_i)) = 1$, si el vector $x_i \in Z_k$ y $sign(f_k(x_i)) = -1$, si el vector $x_i \in Z_k$.

Entonces dado una nueva entrada x, la salida numérica de la máquina $f_k(x)$ se interpreta de la siguiente forma:

$$\Theta(f_k(x)) = \begin{Bmatrix} \theta_k & sign(f_k(x_i)) = 1 \\ \theta_0 & sign(f_k(x_i)) = -1 \end{Bmatrix} \quad (11)$$

Para el problema de multiclasificación las máquinas de vectores de soporte $1 - c - 1$ se construyen $L = \frac{\ell \cdot (\ell - 1)}{2}$ biclasificadores donde la función discriminante $f_{kh},\ 1 \le k \le h \le \ell$ discriminan los vectores de entrenamiento de la clase Z_k, de los vectores de entrenamiento de la clase Z_h, esto es, si el biclasificador f_{kh} lleva a cabo la discriminación de las clases sin error, entonces $\text{sign}(f_{kh}(x_i)) = 1$, si el vector $x_i \in Z_k$ y $\text{sign}(f_{kh}(x_i)) = -1$, si el vector $x_i \in Z_h$. Los restantes vectores de entrenamiento $Z/\{Z_k \cup Z_h\}$ no se consideran en la construcción del problema de optimización.

Entonces dada una nueva entrada x, la respuesta de la máquina $f_{kh}(x_i)$ es de la siguiente forma:

$$\Theta(f_{kh}(x)) = \begin{Bmatrix} \theta_k & sign(f_{kh}(x)) = 1 \\ \theta_h & sign(f_{kh}(x)) = -1 \end{Bmatrix} \quad (12)$$

3. METODOLOGÍA

A continuación se desarrolla el análisis empírico, que comprende una serie de etapas que van desde la búsqueda de la información, la recolección de los datos, el análisis de las variables, hasta la interpretación de los principales resultados obtenidos.

3.1 Análisis de datos y definición de variable

Con la información recabada se construyeron indicadores de gestión administrativa y financiera, que se presentan a continuación[1, 2]:

- Ingreso propio / Gasto corriente(Ip/Gc);
- Transferencias / Ingresos totales (T/It);
- Gasto corriente / Ingreso total (Gc/It);
- Inversiones / Gasto total (I/Gt);
- Inversiones / Transferencias de capital (I/Tk);
- Ingresos propios / Ingresos totales (Ip/It);
- Servicio de la deuda / Ingreso propio (Sd/Ip);
- Cartera vigente / Ingresos totales;Cv/It
- Cartera vigente / Ingresos propios $\left(\frac{Cv}{Ip}\right)$;
- Servicio de la deuda total / (Ingreso total – Crédito público) $(Sd/(It - Cp))$;
- Deuda pública / (Ingreso total – Crédito público) $(Dp/(It - Cp))$.

3.2 Selección de las variables más representativas

Se aplica la metodología de análisis de componentes principales a los 221 Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales (GADM), con sus respectivas variables de gestión administrativa y financiera.

En la tabla 1 se presenta las correlaciones entre las variables originales y cada uno de las componentes principales, donde

se puede apreciar que la primera componente está constituida por las variables ingresos propios sobre ingresos totales e ingresos propios sobre gasto corriente. Estas variables reflejan, en la parte positiva de la primera componente la autosuficiencia que tienen los GADM. La parte negativa de la primera componente está constituida por las variables de transferencias sobre ingresos totales, servicio de la deuda sobre ingresos propios y cartera vigente sobre ingresos propios, reflejando la dependencia y el nivel de endeudamiento que tienen los GADM.

En la segunda componente se observa que las variables con más peso son: cartera vigente sobre ingresos totales, servicio de la deuda y deuda pública sobre ingresos totales sin crédito público. Por lo tanto, esta componente refleja el peso de la deuda que tienen los GADM.

La tercera componente principal está formada por las variables que miden las inversiones sobre gasto total y sobre las transferencias de capital que tienen los GADM, representando el grado de inversión que tienen las entidades. En la parte negativa se encuentra la variable gasto corriente sobre ingreso total, representando la gestión del gasto de funcionamiento de las entidades.

Tabla 1. Matriz de componentes.

Variable	Componente		
	1	2	3
Ip/It	0,89	0,2	-0,13
Ip/Gc	0,8	0,24	0,29
T/It	-0,75	-0,18	-0,03
Sd/Ip	-0,66	0,52	-0,02
Cv/Ip	-0,63	0,56	0,04
Cv/It	0,04	0,87	-0,06
$Sd/(It-Cp)$	-0,04	0,84	-0,14
$Dp/(It-Cp)$	0,12	0,56	-0,14
I/Gt	-0,13	-0,04	0,94
Gc/It	0,31	-0,05	-0,81
I/Tk	0,44	0,3	0,6

La tabla 2 muestra los puntajes obtenidos por varios GADM en las tres primeras componentes. Al estudiar los puntajes se puede notar las diferencias que existen entre los GADM de 24 de Mayo y Aguarico, el GADM de 24 de Mayo presenta un valor negativo en la primera componente reflejando una mayor dependencia de las transferencias por parte del Estado en comparación con el GADM de Aguarico que presenta un valor positivo en la primera componente reflejando una mayor autosuficiencia. Los puntajes en la segunda componente determinan que el GADM de 24 de Mayo tiene mayores niveles de endeudamiento que el GADM de Aguarico. En la tercera componente el puntaje del GADM de Aguarico evidencia que tiene una mayor inversión y menor gasto corriente que el GADM de 24 de Mayo.

Al examinar las primeras puntuaciones que obtiene el GADM de Olmedo (Loja) en las dos primeras componentes, se observa que es una entidad con alta dependencia de las transferencias del Gobierno y presenta un elevado nivel de endeudamiento, el puntaje de la tercera componente representa que monto de las inversiones que realiza el GADM es mayor al gasto corriente.

Analizando los valores obtenidos por los GADM en las tres componentes principales, se aprecia que existen GADM con puntajes altos, tanto en la parte positiva como negativa. En la tabla 2, se puede observar la autosuficiencia de ingresos propios que tiene el GADM de Samborondón, por otra parte el sobre endeudamiento que tiene el GADM de Cuenca, el abuso del gasto corriente del GADM de Chimbo, etc.

Tabla 2. Matriz de puntajes en las tres componentes principales.

GADM	Componente		
	1	2	3
24 De Mayo	-0,78	0,24	-0,82
Aguarico	2,08	-0,84	0,49
Baquerizo Moreno	-2,25	0,96	-1,29
Olmedo (Loja)	-3,33	3,09	0,9
Samborondón	4,33	1,00	1,68
Cuenca	1,97	4,44	-0,38
Chimbo	-0,29	-0,52	-3,17
Rumiñahui	2,81	0,1	0,43
Salcedo	0,72	0,19	0,37

3.3 Determinación del grupo de pertenencia de los GADM por la similitud de la información

Partiendo de los resultados del análisis de componentes principales, se considera las 3 componentes y los 192 GADM que no presentan datos atípicos en las componentes ya que los GADM con valores atípicos en cualquiera de las componentes, puede originar una clasificación pobre y grupos con pocos elementos.

Los GADM con valores atípicos que no son considerados en esta etapa son los que presentaron los puntajes más altos, tanto en la parte positiva como negativa de las componentes principales.

Se formaron 5 conglomerados, ya que representa el número de categorías utilizadas por la Superintendencia de Bancos y Seguros para calificar y provisionar un crédito.

En la tabla 3, se presenta los centros de los conglomerados finales. Esta tabla es de gran utilidad para interpretar la constitución de los conglomerados, pues resume los valores centrales de cada conglomerado en las 3 componentes principales.

Tabla 3. Centros de los conglomerados finales.

		Componente		
		1	2	3
Conglomerado	1	-0,135	1,476	0,488
	2	1,761	1,332	-1,3
	3	1,69	-0,458	0,653
	4	-1,243	-0,976	1,149
	5	-1,755	1,423	-1,511

En la tabla 4, se expone el número de casos asignado a cada conglomerado. En el proyecto, el conglomerado 4 es el de mayor tamaño con el 33% del total de los casos considerados

y el conglomerado 5 es el más pequeño de los conglomerados con el 8%.

Tabla 4. Número de GADM en cada conglomerado.

Conglomerado	Nº GADM
1	37
2	29
3	48
4	63
5	15
Total	192

Una vez culminada la agrupación de los GADM, se aplica el siguiente criterio para determinar la calificación de cada grupo según el comportamiento de las componentes. Se utilizan las medias de las tres componentes dentro de cada grupo otorgando 5 puntos al grupo con una mejor media, 1 punto al grupo con la peor media en cada una de las componentes. En la tabla 5, se presenta los puntajes obtenidos en cada conglomerado para cada una de las componentes.

Analizando la tabla 3 y 5 se observa que el conglomerado 2, obtiene un puntaje de 5 en la componente (1) que manifiesta el comportamiento de autosuficiencia de los GADM, debido a que su centro es el valor más positivo de todos los conglomerados. En la componente (2) que representa el nivel de endeudamiento de los GADM, el conglomerado 4 obtiene un puntaje de 5, ya que presenta el valor más negativo. Y en la componente (3) que representa el grado de inversión que tiene los GADM, el conglomerado 4 obtiene un puntaje de 5, ya que presenta el valor más positivo.

Tabla 5. Puntajes obtenidos en cada conglomerado para cada componente.

		Componente		
		1	**2**	**3**
Conglomerado	**1**	3	1	3
	2	5	3	2
	3	4	4	4
	4	2	5	5
	5	1	2	1

3.4 Análisis Discriminante

El objetivo final del análisis discriminante es encontrar la combinación lineal de las variables independientes que permiten diferenciar a los grupos. Una vez encontrada esa combinación, podrá ser utilizada para la asignación de nuevos casos[9].

3.4.1 Selección de las variables independientes y dependiente

En el proyecto se debe tener en cuenta que las variables para el cálculo de las funciones discriminantes, son los 11 indicadores de gestión administrativa y financiera utilizados en el análisis de componentes principales. La pertenencia a los grupos, determinada con el análisis de conglomerados se utiliza como variable dependiente.

3.4.2 Validación de las funciones discriminantes

En la tabla 6, se presenta los valores propios, en la tabla se puede observar qué porcentaje de la varianza explica cada eje discriminante. En el estudio la primera función explica el 44,69% de la varianza total de los datos, la segunda función aporta el 37,36%, la tercera función aporta con el 11,47% y la cuarta aporta con el 6,48% de variabilidad entre grupos. El coeficiente de correlación canónica de la tabla 6, mide el poder discriminante de la $i-$ésima función discriminante, ya que es el porcentaje de la variación total en dicha función, que es explicada por las diferencias entre grupos. Valores cercanos a 1 indican mayor potencia discriminante de la $i-$ésima función, en nuestro estudio las funciones tienen valores aceptables.

Tabla 6. Valores propios.

Función	Valores propios	% de varianza	Correlación canónica
1	2,47	44,69	0,84
2	2,06	37,36	0,82
3	0,63	11,47	0,62
4	0,36	6,48	0,51

En la tabla 7, se determina si las funciones generadas son estadísticamente significativas, es decir, si el conjunto de las funciones permiten que las medias de los grupos estén separadas. El valor de la lambda de Wilks para el conjunto formado por las cuatro funciones es cercano a cero (0,04), por lo que se puede concluir que las cuatro funciones tienen un alto poder discriminatorio. Esto se corrobora con los p - valores asociados al estadístico Ji – cuadrado, son menores a 0,05

Tabla 7. Lambda de Wilks.

Contraste funciones	Lambda Wilks	Ji-cuadrado	gl	Sig.
1 a la 4	0,04	578,1	44	0

3.4.3 Valoración de la capacidad predictiva

En la tabla de centroides (8), se muestra que los GADM del grupo C obtiene, en términos generales, mayores puntuaciones que los demás GADM de los otros grupos en la primera función discriminante. En la segunda función, los GADM del grupo A tienen su centroide en la parte negativa y los GADM del grupo E tiene su centroide ubicado en la parte positiva. En la tercera función, el centroide de los GADM del grupo D se sitúa en la parte positiva, por lo que esta función ayuda a discriminar mejor esta calificación, y en la cuarta función, el centroide de los GADM del grupo C se sitúa en la parte negativa, y el centroide de los GADM del grupos A está ubicado en la parte positiva, es razonable que la cuarta función ayude a discriminar mejor a dichos grupos.

Tabla 8. Funciones en los centroides de los grupos.

Calificación de Riesgo	Función			
	1	2	3	4
A	0,06	-1,58	0,43	0,71
B	-1,53	-0,11	-0,73	-0,26
C	2,9	-0,82	-0,18	-0,78
D	-0,55	1,58	1,26	-0,31
E	1,98	3,2	-1,04	1,07

En la Fig 4, se presenta el diagrama de dispersión de todos los casos utilizados en el análisis sobre el plano definido por las dos funciones discriminantes. Los casos están identificados por la calificación de los GADM.

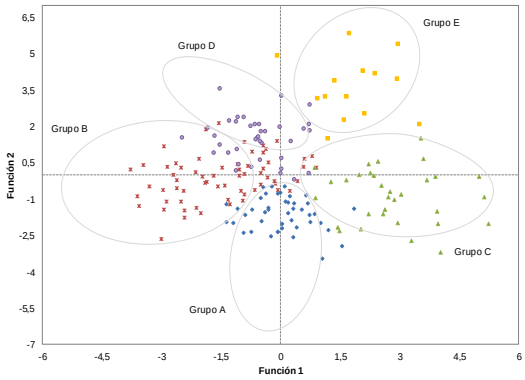


Figura 4. Idea del uso de una función para la transformación del espacio de los datos.

3.5 Máquinas de vectores de soporte

Para la aplicación de las máquinas de vectores de soporte en el presente proyecto se recurre al software Weka [5].

3.5.1 Selección de núcleo

El núcleo que se utiliza en el presente proyecto, es la función núcleo de base radial, se emplea este núcleo ya que diversos autores lo sugieren como una elección razonable para clasificación con MVS. Además este núcleo hace corresponder de manera no lineal ejemplos en un espacio de mayor dimensión y tiene menos parámetros asociados a él que otros núcleos, lo que hace menos complejo el modelo[7]. La función del núcleo de base radial es la siguiente: $k(x) = exp(-\gamma\|x\|^2)$

Un parámetro adicional en la aplicación de la MVS, es el de penalidad para el error (C). El parámetro C, permite tener cierto error de clasificación a cambio de una mejor generalización de los datos. Sin embargo, el valor del parámetro varía de acuerdo a los datos que se desean clasificar. Por lo tanto, se realiza una búsqueda exhaustiva de un valor adecuado que permita clasificar correctamente la mayor cantidad de casos como sea posible. Es importante tener en cuenta que con un valor muy elevado de C, tiene una alta penalización para puntos no separables y tiende a tener muchos vectores soporte, lo que puede llevar al sobreajuste. Por otra parte, un valor muy pequeño de C, hace que el modelo sea muy rígido, lo que puede conducir a un subajuste.

La determinación de los parámetros es una etapa trascendental en la aplicación de las MVS, por cuanto la obtención de resultados acertados dependerá, en gran parte, de apropiados valores de los parámetros. Por lo tanto, se propone varias configuraciones con la intención de determinar que configuración obtiene mejores resultados en cuanto a errores de clasificación. Tomando esto en cuenta se decidió probar las MVS con configuraciones donde se variaba el valor de C entre 1 hasta 100 y el valor de γ entre 0,01 y 10.

3.5.2 Entrenamiento

Con los datos seleccionados, se realizan los distintos entrenamientos de las MVS, por medio con un clasificador que utiliza algoritmos de optimización mínima secuencial (SMO) por sus siglas en ingles. Este clasificador resuelve los problemas de multiclasificación utilizando clasificaciones por pares uno contra uno, determinando el modelo a partir de todas las posibles combinaciones de los diferentes grupos.

Para el clasificador SMO se selecciona el núcleo de base radial, configurado de acuerdo a los distintos parámetros asociados. Con el entrenamiento del clasificador seleccionado se experimentan las diferentes configuraciones propuestas, luego se calcula el porcentaje de casos clasificados correctamente para cada una de las configuraciones, de cada grupo y para todos los grupos. Este porcentaje permite determinar las configuraciones que alcanzan mejores resultados. Los resultados señalan que con la configuración 31 obtiene el 91% de GADM clasificados correctamente. A continuación se presentan los resultados de varias configuración es generadas.

Tabla 9. Resultado de varias configuraciones.

Configuración	C	γ	% clasificados
1	1	0,01	86%
7	10	0,01	90%
8	10	0,05	88%
14	30	0,05	85%
20	50	0,05	85%
25	70	0,01	90%
31	100	0,01	91%

En la tabla 10 se presenta la información de los GADM escogidos como vectores de soporte para obtener la MVS como función de clasificación entre los grupos C y E. El modelo genera 9 vectores de soporte, 5 son GADM del grupo C y 4 son GADM del grupo E.

Tabla 10. Vectores de soporte para los grupos C-E.

Vectores de soporte	
C	E
Quinsaloma	24 De Mayo
Quinindé	Flavio Alfaro
Las Naves	Bolívar (Manabí)
Suscal	Santa Rosa
Naranjal	

La Fig. 5 muestra la dispersión entre los grupos C y E, donde se puede observar que no existen vectores de soporte que

presentan características similares en sus indicadores de gestión administrativa y financiera. También se observa que los vectores de soporte generan una aceptable frontera de separación entre los dos grupos.

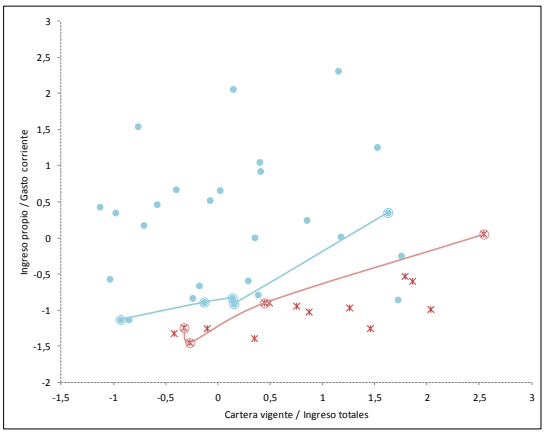


Figura 5. Solución gráfica a la clasificación de los grupos C y E. Los puntos (●) en celeste representan al grupo C y los puntos (∗) en rosado al grupo E. Los puntos en círculos representan los vectores de soporte.

4. RESULTADOS Y DICUSIONES

Una vez aplicada la teoría que debe seguirse para desarrollar un modelo de análisis discriminante y de máquinas de vectores de soporte, se procede a discutir los resultados obtenidos.Para determinar la precisión de asignación de la calificación de las metodologías propuestas en el presente proyecto, se analiza la curva ROC y la matriz de confusión como medidas de capacidad de predicción [12].

4.1 Pruebas y análisis de resultados del análisis discriminante

La tabla 11 resume la capacidad predictiva de las funciones discriminantes. Los GADM del grupo A son correctamente clasificados en el 83,3% de los casos; los GADM del grupo B en el 92,1%; los GADM del grupo C en el 96,6%; los GADM del grupo D en el 94,6% y los GADM del grupo E en el 86,7%. En general, las funciones discriminantes clasifican correctamente en promedio el 90,6% de los GADM, por lo tanto se puede esperar que las funciones discriminantes, clasifiquen correctamente el 90,6% de los futuros casos nuevos que se intenten clasificar.

Tabla 11. Resultado de la clasificación del análisis discriminante.

Calificación		Grupo Pronosticado					Total
		A	B	C	D	E	
Real	A	40	4	3	1	0	48
	B	3	58	0	2	0	63
	C	0	1	28	0	0	29
	D	1	0	0	35	1	37
	E	0	1	1	0	13	15
%	A	83,3	8,3	6,3	2,1	0	100
	B	4,8	92,1	0	3,2	0	100
	C	0	3,4	96,6	0	0	100
	D	2,7	0	0	94,6	2,7	100
	E	0	6,7	6,7	0	86,7	100

4.2 Pruebas y análisis de resultados de las máquinas de vectores de soporte

La matriz de confusión (tabla 12) obtenida para las máquinas de vectores de soporte presenta los siguientes resultados. Los GADM del grupo A son correctamente clasificados en el 97,9% de los casos; los GADM del grupo B en el 88,9%; los GADM del grupo C en el 93,1%; los GADM del grupo D en el 91,9% y los GADM del grupo E en el 66,7%. En general, las máquinas de vectores de soporte clasifican correctamente en promedio el 90,6% de los GADM, se puede esperar que los hiperplanos óptimos, clasifiquen correctamente el 90,6% de los futuros casos nuevos que se intenten clasificar.

Tabla 12. Resultado de la clasificación delas máquinas de vectores de soporte.

Calificación		Grupo Pronosticado					Total
		A	B	C	D	E	
Real	A	47	0	0	1	0	48
	B	3	56	0	4	0	63
	C	0	1	27	0	1	29
	D	1	1	0	34	1	37
	E	0	0	5	0	10	15
%	A	97,9	0	0	2,1	0	100
	B	4,8	88,9	0	6,3	0	100
	C	0	3,4	93,1	0	3,4	100
	D	2,7	2,7	0	91,9	2,7	100
	E	0	0	33,3	0	66,7	100

4.3 Análisis comparativo de los resultados del análisis discriminante y de las máquinas de vectores de soporte.

Comparando el funcionamiento del análisis discriminante con las máquinas de vectores de soportes, se determina que ambas predicen adecuadamente la calificación de riesgo de los GADM. La Fig. 6 representa la curva ROC del análisis discriminante y de las máquinas de vectores de soporte, se puede observar que las curva del análisis discriminante (AD) está más cerca de la esquina superior izquierda del diagrama, obteniendo la mayor área bajo la curva y por lo tanto mayor la discriminación en relación con la curva de las máquinas de vectores de soporte.

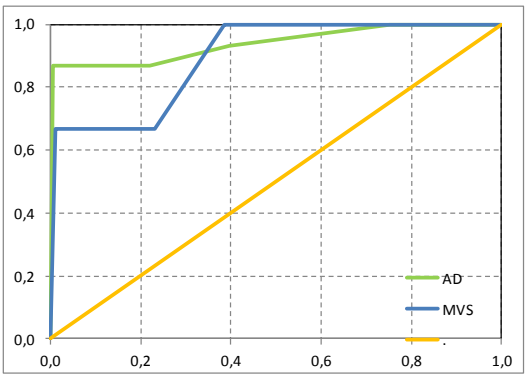


Figura 6. Curva ROC para el análisis discriminante y las máquinas de vectores de soporte.

Los promedios de efectividad de las pruebas anteriores son buenos, sin embargo si se compara por ejemplo los resultados

de las tablas de confusión, se observa que el análisis discriminante tiene menos errores de clasificación en los GADM del grupo C y las máquinas de vectores de soporte tiene menos errores de clasificación en los GADM del grupo A.

La predicción de la calificación de riesgo B, C y D dada por las máquinas de vectores y el análisis discrimínate tienen resultados muy similares. En cambio se comportan de manera distinta las dos metodologías aplicadas en la predicción de las calificaciones A y D.

Las diferentes predicciones dadas por los dos modelos, sirven para realizar un enfoque de su utilidad en el cálculo del monto de provisión que realiza el Banco del Estado, tomando como base la normativa de la Superintendencia de Bancos y Seguros.

La determinación del monto de provisiones son de especial importancia en las instituciones financieras, de ahí, la calidad de estimar las provisiones de una manera adecuada de modo que no sean insuficientes tal que sobrestimen el valor de los activos, y que no sean excesivas tal que afecten a la rentabilidad de la institución.

La Superintendencia de Bancos y Seguros dispone a las instituciones financieras, realizar la medición adecuada de las provisiones a través de la cuantificación de los siguientes 3 factores para la calificación de la cartera crediticia y contingentes: capacidad de pago, experiencia de pago y riesgo de entorno económico[13, 14].

Dado estos antecedentes y considerando aquellos GADM mal clasificados en cada una de los modelos propuestos, se procede a calificar la cartera crediticia y el monto de provisiones que debe hacer el Banco del Estado para dichas entidades con fecha de corte al 31 de diciembre del 2011.

Para determinar la capacidad de pago y situación financiera del deudor, se utiliza la calificación de riesgo determinada por el análisis discriminante y las máquinas de vectores de soporte.Las ponderaciones de experiencia de pago y riesgo de entorno económico de las entidades se obtuvieron del Reporte R04, generado por el Banco del Estado para el Organismo de Control al 31 de diciembre del 2011.

La tabla 13 presenta la información de un GADM que fueron calificados incorrectamente utilizando las funciones discriminantes y los hiperplanos óptimos de separación. En la tabla se considera la calificación real con sus respectivos valores en cada factor de riesgo y la cartera vigente al 31 de diciembre del 2011.La tabla considera la calificación obtenida con las funciones discriminantes y los hiperplanos óptimos de separación para dichas entidades. La calificación y el porcentaje de provisión se determinan atendiendo el procedimiento establecido por el Organismo de Control.

Comparando las calificaciones obtenidas por las metodologías propuestas, se observa que el GADM de Bolívar presenta una calificación real de E, con un porcentaje de provisión del 20% generando un monto de provisión de 163 mil dólares, utilizando la calificación asignada por las funciones discriminantes, el GADM de Bolívar es calificado como B, con un porcentaje de provisión del 1% generando un monto de provisión de 8 mil dólares y aplicando la calificación asignada por los hiperplanos óptimos de separación, el GADM de Bolívar escalificado como C, con un porcentaje de provisión del 10% generando un monto de provisión de 81 mil dólares.

Tabla 13:Calificación de cartera Ejemplo simple de tabla.

		Bolívar
Real	Calificación	E
	Calificación de cartera	C1
	% de Provisión	20%
	Cartera (miles $)	819
	Provisión (miles $)	163
Análisis Discriminante	Calificación	B
	Calificación de cartera	A3
	% de Provisión	1%
	Cartera (miles $)	819
	Provisión (miles $)	8
Máquinas de vectores de soporte	Calificación	C
	Calificación de cartera	B2
	% de Provisión	10%
	Cartera (miles $)	819
	Provisión (miles $)	81

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Cabe señalar que el estudio tiene como objetivo principal contar con una herramienta de pronóstico de calificación de riesgo, evaluando su desempeño para la calificación de riesgo de los Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales en el año 2010.

Al comparar la capacidad predictiva del análisis discriminante y las máquinas de vectores de soporte, se determina que las tasas de clasificación errónea son muy similares y bajas en la mayoría de los escenarios estudiados, esto demuestra que las dos metodologías son apropiadas para la valoración de la calificación de riesgo de crédito.

La conclusión general que se extrae es que, tanto los modelos de análisis discriminantes como las máquinas de vectores de soporte son adecuados para el estudio y predicción de la calificación de riesgo de los Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales, consiguiendo mediante las dos metodologías una elevada eficacia predictiva.

La predicción de las calificaciones realizadas por los modelos propuestos, presentan especial importancia en la medición de la cartera crediticia y el monto de provisiones para el Banco del Estado, puesto que éste realiza el análisis para contar con el capital suficiente para afrontar posibles pérdidas, ya que la estimación de las provisiones sirve para realizar el presupuesto de la entidad.

Trabajos futuros deben enfocarse en comparar el desempeño de las metodologías estudiadas considerando otro tipo de escenarios en los cuales se pueden estudiar aspectos como: mayor número de grupos a clasificar, distintos Gobiernos Autónomos Descentralizados (Provinciales y Parroquiales) de estudio con sus respectivas variables explicativas y medidas de desempeño diferentes a la tasa de clasificación errónea.

En este proyecto las máquinas de vectores de soporte obtuvieron resultados satisfactorios en términos de predicción de clasificación, para nuevas aplicaciones se debe responder la pregunta de cómo seleccionar adecuadamente los parámetros del núcleo con miras a mejorar los resultados obtenidos, ya que la selección de los parámetros tiene un efecto significativo sobre el clasificador propuesto.

Finalmente y considerando que el organismo de control, en este caso la Superintendencia de Bancos y Seguros, no posee una metodología específica para este tipo de clientes, se recomienda el análisis y discusión de la metodología propuesta como modelo de medición de la calificación de riesgo de crédito para los Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales.

REFERENCIAS

[1] E. Arriaga,*Finanzas públicas en México*. México, Instituto Politécnico Nacional,2001.
[2] A. Barreiros, *Introducción General: Gerencia financiera*. Ecuador, Escuela Politécnica Nacional, 2005.
[3] P. Barrera, Máquinas de vectores de soporte para procesado de secuencias: el kernel de Fisher en secuencias bioinformáticas. España, Universidad Carlos III de Madrid, 2002.
[4] G. Betancourt, *Las máquinas de soporte vectorial*. Colombia, Pereira, 2005
[5] M. Césari, Aprendizaje automático con WEKA. España, 2007.
[6] C Cuadras, *Nuevos métodos de análisis multivariante*. España, Barcelona,2001.
[7] B. Estrada, C. Mera, *Support Vector Machine*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2006.
[8] S. Gunn,. Support vector machines for classification and regression. EEUU, 1977.
[9] E. López,Modelo mixto de Credit Scoring construido con Análisis discriminante y el Algoritmo de Kohonen. Valoración de las componentes de riesgo según Basilea II. España, Universidad de Sevilla, 2005.
[10] A. Mahalanobis, *Prasanta Chandra Mahalanobis*. India, 1930.
[11] A. Mendoza, P. Gómez, Herramientas para el pronóstico de calificación crediticia de las finanzas Públicas en México: Redes Neuronales Artificiales, Modelo Probit Ordenado y Análisis Discriminante. México, Tecnológico de Monterrey, 2009.
[12] D. Peña, Análisis de datos multivariante. España, Madrid, 2002.
[13] Superintendencia de Bancos y Seguros.*De la gestión y administración de riesgos*. Resolución Nº JB-2003-601.27
[14] Superintendenciade Bancos y Seguros. *De la administración del riesgo de crédito*. Resolución Nº JB-2003-602.28
[15] Shawe, Taylor, Na introduction to support vector machines. Inglaterra, 2000.