

agosto 2015, Vol 22 N° 2 ISSN 1316-6832



Revista

INGENIERÍA UC

**Órgano de Divulgación
Científica y Tecnológica de la Facultad de Ingeniería
de la Universidad de Carabobo**

Disponible en:
Revista Ingeniería UC
www.ing.uc.edu.ve/revistaing
revista.ing.uc.edu.ve

VALENCIA - VENEZUELA

Universidad de Carabobo Autoridades

Jessy Divo de Romero

Rectora

Ulises Rojas

Vicerrector Académico

José Ángel Ferreira

Vicerrector Administrativo

Pablo Aure

Secretario

Autoridades de la Facultad de Ingeniería

Prof. José Luis Nazar

Decano

Prof. Silvia Sira
Directora Esc. Ing. Industrial

Prof. Olga Martínez
Asistente al Decano

Prof. Lisbeth Manganiello
Directora de Investigación

Prof. Carlos Jiménez
Director Esc. Ing. Eléctrica

Prof. Pedro Martínez
Director de Asuntos
Estudiantiles

Prof. Demetrio Rey Lago
Director de Postgrado

Prof. José G Velasquez
Director Esc. Ing. Mecánica

Prof. María Teresa Cruz
Directora Docencia y Currículo

Prof. Cristóbal E, Vega González
Director del Instituto de
Matemáticas y Cálculo Aplicado

Prof. Francisco Soto
Director Esc. Ing. Civil

Prof. Carlos Cochiarella
Director de Asuntos
Profesorales

Prof. Pablo Baricelli
Director del Centro de
Investigaciones Químicas

Prof. Carlos Romero
Director Esc. Ing. Química

Prof. Fernando Torres
Director Consejo Facultad

Prof. Antonio Bonsjak
Director del Centro de
Procesamiento de imágenes

Prof. Carlos Mejías
Director Esc. Ing. Telecomunicaciones

Prof. Lin Hurtado
Directora Estudios Básicos

Prof. Enrique Flores
Director de Extensión

REVISTA INGENIERÍA UC

La Revista Ingeniería UC es una publicación periódica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, adscrita a la Dirección de Investigación. Es arbitrada, indizada en REVENCYT (Venezuela) ; Actualidad Iberoamericana (CIT-Chile); IEE/INSPEC (Unitec Kingdom UK); LATIDEX-Catálogo (México); REDALYC (México); Periódica (México) y está incluida en Ulrich's International Periodical Directory (USA, de Publicación Internacional. Se publica cada cuatro meses bajo los auspicios del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Carabobo (CDCH-UC). Se aceptan trabajos en Castellano e Inglés. Todos los trabajos son revisados por el Comité Editorial, Arbitrados por el Comité Técnico y por especialistas en la materia.

Dirección postal: Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Bárbula-Valencia, Código Postal 2008, estado Carabobo, Venezuela.

Correo-e: revistaing@uc.edu.ve

Página Web: <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/>; <http://revista.ing.uc.edu.ve/>

ISSN 1316-6832
Depósito legal pp 92.0200

Revista Ingeniería UC

Revista indexada en:
REVENCYT (Venezuela); Actualidad Iberoamericana (CIT-Chile);
IEE/INSPEC (United Kingdom UK);
LATIDEX-Catálogo (México); REDALYC (México); Periódica (México)

Órgano de Divulgación Científica y Tecnológica
Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo
Valencia-Venezuela

Editor Jefe

Dra. Lisbeth Manganiello
Universidad de Carabobo
Facultad de Ingeniería
Valencia, Venezuela

Comité Editorial

Dr. Adelmo Ortiz Conde
USB, Venezuela
Dr. Ángel Ríos Castro
Universidad de Castilla La Mancha, España
Dr. Antonino Caralli
Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Carlos Martínez
Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Enrique Barbien
University of Houston, USA
Dr. Guillermo Ramírez
Universidad Central de Venezuela, Venezuela
Dr. Herbert J. Sira R.
CINVESTAV-IPN, México
Dr. Johnny Bullon
Universidad de los Andes, Venezuela

Dra. Maura Vázquez de Ramírez
Universidad Central de Venezuela, Venezuela
Dr. Merlin Rosales
Universidad del Zulia, Venezuela
Dr. Pablo Baricelli
Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Roberto Callarotti
IVIC, Venezuela
Dr. Sergio Mora
Universidad de Santiago de Chile, Chile
Dr. Teodoro García
Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. José A. Díaz
Universidad de Florida, USA

Editores Honorarios

Dr. Edilberto Guevara
Facultad de Ingeniería
Universidad de Carabobo, Venezuela

Dr. Francisco Arteaga
Facultad de Ingeniería
Universidad de Carabobo, Venezuela

Asesores a la Editora Jefe:
Dr. Cristóbal E. Vega G. IMYCA, UC
Ing. Jesús Jiménez, MSc, CATS, UC

Comité Técnico*

Dr. Eliecer Colina, ULA
Dr. Francisco García Sánchez, USB
Dr. Gian Franco Passariello, USB
Dr. Giovanni De Mercato, USB
Dr. Luis Vallés, UC
Dr. Alfredo Varela, UC
Dr. Sergio Pérez, UC
Dr. Antonio Bonsjak, UC
Dra. Susana Salinas de Romero, LUZ
Ing. Donato Romanello, MSc, UC
Ing. Thalía San Antonio, MSc, UC
Dra. Nereida Sánchez, UC
Ing. Lucila Martino, UC
Ing. Ricardo Villegas, MSc, UC

Ing. Paulino Del Pino, MSc, UC
Ing. Carlos Lameda, MSc, UNEXPO
Ing. Alfonso Alfonsi, UDO
Ing. Ángel Vellegas, UC
Dr. Demetrio Rey Lago, UC
Dr. Alfonso Zozaya, UC
Dr. José A. Díaz, UC
Dr. Guillermo Montilla, UC
Dra. Laura Sáenz, UC
Lic. Atilio Morillo, MSc, UC
Ing. Sergio Vellazana, MSc, UC
Lic. Reina Windevoxhel, MSc, UC
Ing. Enrique Pérez, UC
Ing. María T. Cruz, UC

Dr. Cesar Seijas F, UC
Dr. Fernando Mora, USB
Dr. Enrique Cázares Rivera, ITESM, México
Dra. Yaira Martínez, UC
Ing. Luis Llave, UC
Ing. Johel Rodríguez, MSc, UPV, España
Lic. Celeste Fernández, MSc, UC
Ing. José R. Pacheco, UC
Dr. Cristóbal E. Vega González, UC
Ing. Teddy Rojas, MSc, UC
Ing. Carlos Jiménez, MSc, UC
Dr. Luis Melián, UC
Ing. Antonio Millán, MSc, UC
Ing. Jesús Jiménez, MSc, UC

Ing. Wilmer Sanz, MSc, UC
Ing. Carlos Hernández, MSc, UC
Ing. Enrique Flores, MSc, UC
Dra. Damelys Zabala, UC
Ing. Jennifer Aparicio, UC
Dra. Lilly Marcano, UC
Ing. César Martínez, UC
Ing. Alejandro Centeno, UC
Ing. Enrique Flores, MSc, UC
Ing. Franklin Camejo, UC
Ing. Vanesa Altomares, UC
Dra. Sandra Cabello, UC
Ing. Julio Pineda, UC

* Lista parcial

Frecuencia de publicación

Revista INGENIERÍA UC se publica un volumen anual en tres números: abril, agosto y diciembre

Información de Contacto

<http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/>

<http://revista.ing.uc.edu.ve/>

Correo-e: revistaing@uc.edu.ve

Diseño y Diagramación: **Revista INGENIERÍA UC**, Dirección de Investigación – IMYCA (C. Vega) – CATS (J. Jiménez) en L^AT_EX, Facultad de Ingeniería, Valencia, Venezuela
Web master: Ing. Francisco Ponte, Biblioteca Central, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela



Revista INGENIERÍA UC
VALENCIA – VENEZUELA

-
- iv Editorial
-
- 7 *Invited Article. Controlling the output variables from a water clarifier with variable input conditions through dosage curves chart*
Artículo Invitado. Control de las variables de salida de un clarificador de agua con condiciones variables de entrada mediante curvas de dosificación
T. García León, Gabriela Archila, Marta Ramírez, José García
-
- 21 *Classification of Electroencephalographic Signals Using Support Vector Machines with Cross-Training*
La metodología de ensayo de inspección no destructiva por ultrasonido para predecir el comienzo de la falla de un material sujeto a la fatiga de contacto rodante.
Sergio Villazana, Guillermo Montilla, César Seijas, Antonino Caralli, Antonio Eblen
-
- 28 *Study of the mechanical behavior of a stainless steel duplex SAF 2304 aging thermal treatment*
Estudio del comportamiento mecánico de un acero inoxidable dúplex SAF 2304 sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento
Sáenz Laura, Rodríguez Orlan, Muscarneri Jesús
-
- 37 *Degradation a mixture of ortho and para-nitrophenol by heterogeneous photo-Fenton with MgFeAl-mixed oxide as catalyst*
Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgFeAl como catalizador
Katuska Ramos, Beliesky Sarrin, Ygmar Jiménez
-
- 46 *Traction device for tibia and fibula fractures*
Traccionador de fractura para tibia y peroné
Carlos Aguilar, José Rodulfo, Jesús Pérez, Brizeida Gámez, David Ojeda
-
- 55 *Evaluation of the design of natural gas cylinders mounting structures for vehicles*
Evaluación del diseño de las estructuras de sujeción para cilindros de gas natural vehicular instaladas en vehículos automotores
J. Arruti R., M. Pérez J., Y. Avila R.
-
- 65 *Proposal of curves for adjustment of ERP versus the HAAT in FM stations in Venezuela, based on FCC F(50,50)-F(50,10) charts*
Propuesta de curvas para ajuste de PER contra ASPT en las estaciones FM de Venezuela, basada en modelo FCC E(50,50)-E(50,10)
Fabián Robledo U., Idelmaro Castañeda B.
-
- 78 *Characterization of traffic for the design of pavements in urban areas. Cases: streets and avenues of the municipalities San Diego and Naguanagua of the Carabobo state, Venezuela.*
Caracterización del tránsito para el diseño de pavimentos en zonas urbanas. Casos: calles y avenidas de los municipios San Diego y Naguanagua del estado Carabobo, Venezuela
Arístides R. Trillo L
-
- 88 *Development sample pretreatment system for determining phenol and pentachlorophenol in drinking water*
Desarrollo de sistemas de pretratamiento de muestras para la determinación de fenol y pentaclorofenol en el agua potable
K., Nieves, A., Riera, N., Mendoza, C., Vega, L., Manganiello
-
- 106 *Tech note: Characterization of drinking water in Santa Rosa-La Hechicera Sector (Mérida, Venezuela)*
Nota Técnica: Caracterización del agua de consumo en el sector Santa Rosa-La Hechicera (Mérida, Venezuela)
J. Mayorga, O. Mayorga
-

Editorial

En la Revista Ingeniería UC, en su número dos (2) correspondiente a Agosto del año 2015, queremos afianzar la frase “*La Universidad es una de las instituciones con más antigüedad y sin duda la única que durante siglos ha perdurado a lo largo de la historia*” [1], esta máxima nos deja entre ver que pase lo que pase, las universidades se mantendrán en pie, estas sobreviven a las crisis y luego cuan Ave Fénix, re–surgen con esplendor, pero lo más importante es que siempre permanecen. Definitivamente son sus profesores junto a sus estudiantes, acompañados de un personal administrativo dedicado a la institución, lo que hacen posible avanzar como un solo cuerpo y abrimos paso ante la adversidad. La Revista INGENIERÍA UC es parte de esta historia de lucha y lo demuestra al entregar en el presente número diez (10) comunicaciones científicas en los campos de la ingeniería industrial, eléctrica, mecánica, civil, química y telecomunicaciones.

Abrimos esta adición con el trabajo de García León y su grupo de investigación en Gestión de la Calidad, en la categoría de Artículo Invitado, donde nos presenta el control de las variables de salida de un clarificador de agua con condiciones variables de entrada mediante curvas de dosificación, al establecer un procedimiento para la dosificación se obtiene un mejor control de los costos de clarificación y de esta manera se reduce en otras áreas de la planta la dosificación de elementos complementarios como antiespumante y anti incrustantes. Villazana y colaboradores presentan una aplicación en el campo de la bioingeniería, utilizando entrenamiento cruzado de maquinas de vectores de soporte con alto desempeño para la clasificación de patrones electroencefalográficos, obteniéndose de esta manera una alta tasa de precisión mayor al 95 %. Sáenz, Rodríguez y Muscarneri estudiaron la influencia de un tratamiento térmico de envejecimiento a 800°C sobre el comportamiento mecánico de un acero inoxidable dúplex SAF 2304.

Ramos, Sarrin y Jiménez presentan la degradación de una mezcla de O y P–nitrofenol mediante Foto–Fenton Solar, usando un oxido mixto de MgFeAl, la degradación fue monitoreada y se observo la formación de sustancias biodegradables, demostrando de esta manera la eficiencia del proceso cuando se emplea este tipo de óxidos. Aguilar y colaboradores exponen el diseño de un traccionador de fracturas para tibia y peroné, permitiendo la alineación y reducción de la lesión, los resultados del dispositivo fueron validados y aceptados por los médicos especialistas del área. Arruti, Pérez y Ávila nos presentan dos modelos de estructuras de sujeción para cilindros de gas natural vehicular, empleando el método de elementos finitos (MEF) mediante el programa computacional ABAQUSTM versión 6.9, adicionalmente se llevó a cabo un ensayo físico para validar las simulaciones MEF obteniéndose resultados satisfactorios.

Robledo y Castañeda en su trabajo analizan una anomalía observada en la Normativa Venezolana del Servicio de Radio difusión FM, sobre la disminución requerida de la potencia efectiva radiada (PER), cuando una estación emisora posee una altura sobre el promedio del terreno (ASPT), superior a la

máxima permitida, se estudian aspectos técnicos y marco legal. Trillo ofrece mediante su investigación información estadística para el diseño de pavimentos en zonas urbanas. Nieves y colaboradores aportan al área de métodos de análisis un procedimiento basado en extracción en fase sólida, con la finalidad de limpiar y preconcentrar muestras de agua potable para la determinación de fenol y pentaclorofenol con límites de detección bastante bajos a nivel de partes por billón (ppb), permitiendo de esta manera la determinación de estas especies que son perjudiciales para la salud a muy bajas concentraciones. Y para finalizar Mayorga y Mayorga nos aportan una Nota técnica bastante interesante sobre la caracterización fisicoquímica y bacteriológica del agua destinada al consumo humano en un sector de la ciudad de Mérida, ubicado en los Andes Venezolanos, encontrándose que el agua estudiada no cumple con los requerimientos exigidos por la Normativa Venezolana.

Nos despedimos nuevamente convencidos que *la Universidad siempre será la Universidad, que siempre permanecerá y ejemplo de esta verdad es nuestra ilustre y centenaria Universidad de Carabobo*, donde nació hace veintidós (22) años nuestra Revista INGENIERIA UC en nuestra querida Facultad de Ingeniería. Como siempre invitamos muy cordialmente a publicar en nuestra Revista Ingeniería UC a todos aquellos investigadores nacionales e internacionales interesados en confiarnos sus productos científicos en las diferentes áreas de la ingeniería y ciencias afines.

Profesor *José Luís Nazar*
Decano de la Facultad de Ingeniería

Profesora *Lisbeth Manganiello*, PhD
Editora – Jefe

[1] García M., Javier y Durán C., Jesús, El ayer y el hoy de la integración Universidad–Empresa, *Revista de la Facultad de Ciencias Económicas y Empresariales*, Pamplona, Colombia, VII(11):147–167, 2008.

Invited Article. Controlling the output variables from a water clarifier with variable input conditions through dosage curves chart.

T. García León^{*a}, Gabriela Archila^b, María Ramírez^c, José García^b

^a*Grupo de Investigación en Gestión de la calidad, Escuela de Ingeniería Industrial, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

^b*Papeles Venezolanos C.A., Carretera Nacional, Guacara, Venezuela.*

^c*Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

Abstract.-

The values of output variables from a water clarifier are the results of the chemical reactions between input water and chemical dosage. Hit and miss processes are expensive and impractical because the residence time for industrial clarifiers are measured in hours. This work plots dosage curves from feasible solutions of desirability functions using different input water conditions. For each input water condition a central composite design type face centered cube was applied. All the surfaces obtained were statistically tested and using the desirability function, the doses that meet simultaneously all the variable ranges were obtained. Using the recommended doses for each input water conditions, dosage curves were plotted. The results of the proposed solutions were validated. For both, pilot and industrial scale, the theoretical dosages could be used successfully in water clarification processes. The adjustment time of output variables approaches the residence time of the clarifier.

Keywords: water clarified; response surfaces; desirability function; restricted solution space.

Control de las variables de salida de un clarificador de agua con condiciones variables de entrada mediante curvas de dosificación.

Resumen.-

Los valores de las variables de salida de un clarificador de agua son el resultado de las reacciones químicas entre el agua al inicio del proceso y la dosificación de químicos. Como el tiempo de residencia del agua en los clarificadores industriales se mide en horas, las técnicas de dosificación como el ensayo y error resultan costosas y poco prácticas. En este trabajo se construyen curvas de dosificación a partir de los espacios de soluciones factibles de las Funciones de Deseabilidad para diversas condiciones de entrada al clarificador. Para obtener las superficies de respuesta de cada condición se aplica un diseño central compuesto tipo cubo con centro en las caras, se evalúan estadísticamente todas las superficies y se obtienen las dosificaciones que simultáneamente satisfacen los rangos de las variables mediante una función de Deseabilidad. Con las dosis recomendadas para cada condición de entrada se construyen las curvas de dosificación. Las soluciones propuestas fueron validadas a escala piloto e industrial, comprobando que las soluciones matemáticas se ajustaban a la realidad y que las dosificaciones teóricas podían utilizarse con éxito en el proceso de clarificación de agua. El tiempo de reajuste de las variables de salida se aproxima al tiempo de residencia del clarificador.

Palabras clave: clarificación de agua; superficies de respuesta; función de deseabilidad; espacio de soluciones restringido.

Recibido: Mayo 2015

Aceptado: Agosto 2015

*Autor Principal

Correo-e: tgarcia@uc.edu.ve (T. García León)

1. Introducción

El tratamiento de agua en la industria papelera ha servido no sólo para disminuir la emisión de efluentes al ambiente, sino también para reducir el consumo de agua fresca. La implementación de circuitos cerrados de agua ha permitido cumplir con estos objetivos al reutilizar el agua tratada en el proceso manufacturero. Estos circuitos consisten en clarificar el agua proveniente de los molinos para reutilizarla sin que ello afecte la eficiencia de las operaciones en la fabricación del papel [1]. El efluente del circuito cerrado en la producción de papel higiénico es evaluado de acuerdo con las variables: *pH*, carga iónica, turbidez y sólidos suspendidos totales (*SST*). Para mantener los parámetros de entrada al circuito dentro del rango de calidad establecido, el efluente debe ser clarificado. Esto se logra dosificando en forma combinada: ácido, coagulante y floculante [1, 2, 3].

Debido a la diversidad de combinaciones posibles entre los productos elaborados, unido a condiciones de mantenimiento y paradas programadas, el efluente sufre cambios de tal magnitud que las dosis de químicos utilizadas en la clarificación, deben ajustarse. Como el caudal del efluente se mide en miles de galones por hora y el tiempo de residencia es cercano a las 4 horas, las técnicas de dosificación como el ensayo y error resultan costosas y poco prácticas.

Expresando los tratamientos aplicados al agua en términos del diseño estadístico, los factores son sustancias químicas que se agregan al agua y las variables respuesta, son los parámetros de ésta que se desean modificar. Cada combinación de dosis de químicos agregadas al agua, produce un vector que contiene los valores de las variables respuesta. La pregunta es, si existe un espacio de dosificación factible que permita que todas las variables respuesta se encuentren simultáneamente dentro del rango permitido [4, 5]. Como el espacio de dosificación factible depende de las condiciones iniciales del efluente, entonces deberán tenerse tantos tipos de dosificación como escenarios iniciales se tengan. En la medida en que se va conociendo el comportamiento dinámico

del circuito, propuestas automatizadas de control pueden implementarse [6]. El objetivo principal de este trabajo es desarrollar una metodología que facilite los ajustes en las dosificaciones, apoyándose en una herramienta técnica como una curva de dosificación, elaborada a partir de las soluciones factibles propuestas para cada escenario.

2. Modelo de superficie de respuesta y función de deseabilidad.

2.1. Modelo de superficie de respuesta de segundo orden.

Uno de los modelos ampliamente utilizado en la metodología de superficies de respuesta es el modelo de segundo orden [5].

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j=2}^k \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j, \quad (1)$$

Entre las razones argumentadas se comentan las siguientes: El modelo de segundo orden mostrado en la (ecuación 1) es muy flexible y puede tomar una amplia variedad de formas funcionales, por lo que a menudo resulta una buena aproximación a la superficie de respuesta verdadera. Se pueden estimar los parámetros (β) en el modelo de segundo orden usando el método de mínimos cuadrados ordinarios. Hay una considerable experiencia práctica indicando que los modelos de segundo orden funcionan bien en la solución real de problemas de superficie de respuesta.

Diseño Compuesto Central.

El Diseño Compuesto Central (*DCC*) es, sin duda, la clase más popular de los diseños de segundo orden. Fue introducido por Box y Wilson (1951) [7]. Gran parte de la motivación del *DCC* evoluciona a partir de su uso en la experimentación secuencial [8]. Esto implica el uso de un factorial de dos niveles o fraccionado, en combinación con puntos axiales y puntos centrales.

Los puntos representan un diseño varianza-óptimo para un modelo de primer orden o un modelo de interacción de primer orden más dos factores. Las corridas centrales proporcionan información sobre la existencia de curvatura en el sistema. Si la curvatura se encuentra en el sistema, la adición de puntos axiales permite la estimación eficiente de los términos cuadráticos. En efecto, los tres componentes del diseño juegan un papel importante:

1. El factorial 2^k contribuye a la estimación de los términos lineales e interacciones de dos factores. Los puntos factoriales son los únicos puntos que contribuyen a la estimación de los términos de interacción.
2. Los puntos axiales contribuyen a la estimación de los términos cuadráticos. Sin los puntos axiales, sólo la suma de los coeficientes de los términos cuadráticos $\sum_{i=1}^k \beta_{ii}$, puede ser estimada.
3. Las corridas centrales proporcionan una estimación interna del error (error puro) y contribuyen a la estimación de los términos cuadráticos. Las áreas de flexibilidad en el uso del diseño central compuesto residen en la selección de la distancia axial α y el número de corridas centrales nc . La elección de estos dos parámetros es muy importante. La de α depende en gran medida de la región de operatividad y la región de interés. La elección de nc con frecuencia tiene una influencia sobre la distribución de la varianza de predicción $NVar[\hat{y}(x)]/\sigma^2$ en la región de interés [4]. La Figura 1 muestra la representación de un DCC para el caso de tres factores.

2.2. Función de deseabilidad

Derringer y Suich (1980) [9] popularizaron una técnica de optimización simultánea que utiliza funciones de deseabilidad. La técnica se enfoca en convertir cada variable respuesta y_i en una función individual de deseabilidad d_i la cual varía dentro del rango $0 \leq d_i \leq 1$. Si la variable y_i se encuentra

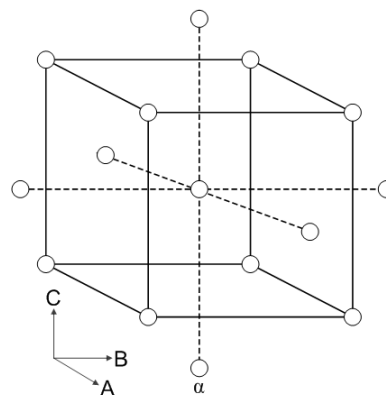


Figura 1: DCC para $k=3$ factores y $\alpha = \sqrt{3}$.

en el objetivo o rango deseado, $d_i = 1$, pero si y_i se encuentra fuera del rango aceptable, entonces $d_i = 0$. El objetivo es maximizar la deseabilidad global expresada en la (ecuación 2):

$$D = (d_1 d_2 \cdots d_m)^{1/m}. \quad (2)$$

La función de deseabilidad puede adecuarse para asignarle pesos diferentes a las variables respuesta y facilitar así el análisis ante condiciones particulares [10].

3. Materiales y Métodos.

3.1. Variables de salida.

En la industria papelera en estudio, el control de calidad del agua clarificada se realiza a través de la estimación de los parámetros pH , carga iónica, sólidos suspendidos totales y turbidez. Mediante la revisión del *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (2005) [11] y los manuales de laboratorio pertenecientes a la empresa, se establecieron los métodos de ensayo.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros de aceptabilidad para las variables de salida del clarificador de agua del circuito cerrado.

Tabla 1: Parámetros de aceptabilidad para las variables de salida del clarificador.

Parámetros	SST (ppm)	pH	Carga Iónica ($\mu eq/g$)	Turbidez (NTU)
Mínimos	5	6,00	-0,1200	20
Objetivos	12	6,30	-0,1000	45
Máximos	18	6,90	-0,0500	70

3.2. Químicos seleccionados.

Los químicos seleccionados para el tratamiento coagulación-floculación en términos del DCC son:

- Factor A: coagulante
- Factor B: Floculante
- Factor C: modificador del *pH*

Los químicos seleccionados para la dosificación se suman en la Tabla 2.

Tabla 2: Químicos seleccionados para el tratamiento de coagulación-floculación.

Agente	Producto
Coagulante	NALCO 8105
Floculante	ZETAG 8185
Modificador del <i>pH</i>	Ácido Sulfúrico al 98 %

3.3. Rangos de dosificación.

En la Tabla 3 se resumen los rangos de dosificación de los agentes y los motivos para su establecimiento.

3.4. Metodología para la obtención de dosis factibles ante un escenario particular.

Como se comentó en la introducción de este trabajo, la diversidad de posibles mezclas de producción combinadas con condiciones de parada y mantenimiento, modifican de manera importante las características del efluente al inicio del proceso de clarificación. Para analizar el comportamiento del efluente se planteó la evaluación de cuatro escenarios: una carga iónica altamente negativa (menor que $0,6\mu\text{eq/g}$), una carga iónica alta (menor o igual que $-0,36\mu\text{eq/g}$), una carga iónica moderadamente alta (menor o igual que $-0,28\mu\text{eq/g}$) y una carga iónica (mayor o igual que $-0,22\mu\text{eq/g}$). La metodología para la evaluación de cada escenario se explica a continuación: El primer paso es determinar los valores de las variables respuesta al inicio del proceso de clarificación. El segundo paso es realizar las pruebas de jarra aplicando un diseño compuesto

central con centro en las caras para no exceder los límites de dosificación. El tercero, es evaluar estadísticamente los datos obtenidos y seleccionar el modelo de superficie de respuesta que mejor explica el comportamiento de los datos para cada variable respuesta. El cuarto, es aplicar el algoritmo de la función de deseabilidad y maximizar el valor de D expresado en la (ecuación 2), buscando obtener el espacio de soluciones factibles, donde simultáneamente todas las variables respuesta se encuentran dentro del rango de aceptación. El quinto, es validar a nivel piloto y a escala industrial las soluciones propuestas y el sexto, es seleccionar las soluciones viables bajo el punto de vista práctico y económico.

3.5. Metodología para la construcción de curvas de dosificación.

Primero, para cada una de las condiciones iniciales del efluente propuestas, se aplica la metodología explicada en el punto anterior. Segundo, se fija como objetivo un valor de *pH* de salida que permita al coagulante dar su mejor rendimiento y que además se encuentre dentro del rango aceptable para el proceso y dentro del espacio de soluciones de la función de deseabilidad. Tercero, para cada condición inicial estudiada y tomando en cuenta el valor del *pH* de salida fijado, se determinan las dosis de coagulante y floculante asociadas a partir de la gráfica del espacio de soluciones de la función de deseabilidad. Cuarto, se construye una gráfica donde se muestren, para un valor de *pH* de salida fijado y una carga iónica de entrada, las dosis recomendadas de coagulante y floculante.

4. Resultados y discusión.

Dado el volumen de gráficos y tablas generados en el análisis estadístico de cada escenario, solo se mostrarán los resultados obtenidos en el escenario donde la carga iónica es $(-0,3729\mu\text{eq/g})$. Este escenario fue ampliamente trabajado en [12].

Tabla 3: Rango de dosificación de químicos para el proceso de clarificación.

Factor	Rango (ppm)		Motivo
	min	max	
A	10	80	Un valor inferior no permite la desestabilización de los coloides y por ende la formación de flóculos. Un valor superior disminuye la carga más de lo que se requiere, haciendo que el flóculo flote en vez de sedimentar.
B	1	5	Un valor inferior ocasiona una floculación deficiente, haciendo que los flóculos se mantengan en suspensión. Un valor superior inhibe la floculación.
C	30	100	Un valor inferior no permite que el <i>pH</i> baje lo suficiente, manteniéndolo a un nivel alcalino. Un valor superior ocasiona que el <i>pH</i> disminuya más de lo indicado, haciendo el agua muy ácida.

4.1. Resultados experimentales obtenidos con una carga iónica inicial de $(-0,3729 \mu\text{eq/g})$.

Condiciones iniciales del efluente.

La muestra de agua del circuito fue tomada en un bidón de 20L aproximadamente y caracterizada para conocer las condiciones iniciales de las variables y el escenario en el que se encontraba trabajando la planta en ese momento. En la Tabla 4 se resumen las condiciones iniciales del efluente evaluadas a la entrada del sistema de clarificación.

Tabla 4: Condiciones iniciales del efluente evaluadas a la entrada del sistema de clarificación.

Parámetro	Valor inicial
<i>pH</i>	7,45
Carga iónica	$-0,3729 \mu\text{eq/g}$
SST	320ppm
Turbiedad	151NTU
Efluentes	Caudal (gpm)
Molino 3	511
Molino 5	535
Molino 6	435
Rechazo Destintado	297
Wet Lap	295
Patio de Madera y otros	490
Entrada al clarificador	2.383

Resultados de los ensayos en pruebas de jarras.

Se aplicó un diseño central compuesto con centro en las caras conformado por 20 puntos:

8 vértices, 6 axiales y 6 centrales. Se realizaron los ensayos de acuerdo al plan de muestreo y se obtuvieron los resultados del diseño experimental para las cuatro variables respuesta. En la Tabla 5 se muestran los resultados.

Tabla 5: Resultados del diseño experimental.

Ord	Factores			Respuestas			
	A (ppm)	B (ppm)	C (ppm)	<i>pH</i>	Carga iónica ($\mu\text{eq/g}$)	SST (ppm)	Turb (NTU)
2	80	1	30	6,95	-0,1406	16	58,6
7	10	5	100	5,94	-0,1905	17	62,1
3	10	5	30	6,95	-0,2287	26	67,6
13	45	3	30	6,93	-0,1389	21	66,9
15	45	3	65	6,49	-0,1912	20	81,1
18	45	3	65	6,52	-0,1991	24	80,6
17	45	3	65	6,48	-0,1764	14	79,4
16	45	3	65	6,53	-0,1785	16	71,8
6	80	1	100	6,01	-0,1017	18	56,3
5	10	1	100	6,01	-0,2405	26	53,3
19	45	3	65	6,44	-0,1388	13	74,5
14	45	3	100	6,03	-0,1711	12	60
1	10	1	30	7,03	-0,298	27	57,5
10	80	3	65	6,51	-0,0992	10	60,6
12	45	5	65	6,42	-0,1787	16	93,5
4	80	5	30	7,01	-0,0986	11	63,5
9	10	3	65	6,43	-0,26	25	57,7
11	45	1	65	6,54	-0,2047	23	84,2
8	80	5	100	6,03	-0,0943	7	52,4
20	45	3	65	6,48	-0,1391	19	72,4

Ord: orden aleatorio
Turb: turbiedad

4.2. Aplicación de la metodología de Superficies de respuesta a las variables de salida.

Para cada variable de salida, se aplican los modelos polinomiales y se comparan los grados

de ajuste con los datos obtenidos en la experimentación. Después de la selección general anterior, se desarrolla la tabla de Análisis de la Varianza (ANOVA) para estudiar a fondo los componentes del modelo. Un análisis estadístico de los residuos proporciona información adicional sobre la calidad del ajuste y el cumplimiento de los supuestos del modelo de regresión. Este último análisis por razones de espacio no fue incluido, aunque fue realizado en este trabajo para cada una de las variables respuesta. El software *Design-Expert* (versión de prueba) se utilizó como herramienta de apoyo para los análisis.

Selección y evaluación del modelo de superficie para la variable respuesta pH.

El *p*-valor significativo más pequeño (menor que 0,05) observado en la Tabla 6 lo posee el modelo lineal, por lo tanto es el que mejor se ajusta a los datos de la variable en estudio. En

Tabla 6: Comparación del ajuste de los datos entre los modelos polinomiales para la variable respuesta *pH*.

Modelo	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrados Medios	Valor F	<i>P</i> -Valor
Media	841,49	1	841,49		
Lineal	2,36	3	0,79	534,15	< 0,0001
2 Factores +Interacción	0,008238	3	0,00276	2,33	0,1218
Cuadrático	0,000225	3	$7,5 \times 10^{-5}$	0,050	0,9845
Cúbico	0,00914	4	0,002285	2,31	0,1724
Residual	0,005943	6	$9,9 \times 10^{-4}$		
Total	843,88	20	42,19		

gl: grado de libertad

la Tabla 7 se resume la tabla de análisis de la varianza para la variable respuesta *pH* de este experimento, donde se comprueba estadísticamente que el efecto lineal del factor *C-Ácido*, resulta ser significativamente influyente sobre el *pH* en razón a su *p*-valor < 0,0001 (menor que el valor de significancia $\alpha = 5\%$). Sin embargo, los factores *A* y *B* no son significativos para explicar la variabilidad del *pH*, debido a que sus *p*-valor son mayores al 5%. La prueba de falta de ajuste del modelo resultó no significativa, ya que $F_0 = 1,6 < F_{(\alpha,11,5)} = 4,71$ y el *p*-valor = 0,3145 es mayor al α fijado, por lo tanto no existe suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula.

Los indicadores de ajuste del modelo para el *pH* son los siguientes:

- $R^2 = 0,9901$
- $R^2_{\text{ajustado}} = 0,9883$
- $R^2_{\text{de predicción}} = 0,9826$

Analizando, el valor del $R^2_{\text{ajustado}} = 0,9883$ indica que el modelo ajustado explica el 98,83% de la variabilidad del *pH*, además, su pequeña diferencia con respecto al $R^2 = 0,9900$ indica, que no es necesario agregarle o quitarle variables al modelo. El $R^2_{\text{de predicción}} = 0,9826$ indica una buena predicción para valores distintos a los experimentales.

Una vez realizada la superficie de respuesta de la variable respuesta *pH* en función de las variables independientes (factores), se obtuvo el siguiente modelo de regresión en términos de factores codificados (ecuación 3) y factores actuales (ecuación 4).

En términos de factores codificados (-1,+1):

$$pH = 6,49 + 0,015A - 0,019B - 0,49C \quad (3)$$

y en términos de factores actuales (reales):

$$pH = 7,39643 + 0,00043Coag - 0,0095Floc - 0,014Ácido \quad (4)$$

Analizando la Figura 2 se puede concluir que con altas dosis de ácido el *pH* logra descender, independientemente de que el factor coagulante se encuentre en dosis altas o bajas.

Analizando la Figura 3, se concluye que al variar las dosis de coagulante el cambio en la variable *pH* no es representativo.

Selección y evaluación del modelo de superficie para la variable respuesta Carga Iónica.

Con la ayuda de la Tabla 8 se comparó el ajuste de los datos entre los modelos polinomiales para la variable respuesta Carga Iónica, siendo el modelo lineal el que presentó un mejor ajuste, obteniendo un *p*-valor < 0,0001.

Tabla 7: Tabla ANOVA del Modelo Lineal para la variable respuesta *pH*

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrados Medios	Valor F	<i>p</i> -valor	Significancia
Modelo	2,36	3	0,79	534,15	< 0,0001	si
A-Coag.	0,00225	1	0,002250	1,53	0,2341	
B-Floc.	0,00361	1	0,003610	2,45	0,1368	
C-Ácido	2,35	1	2,35	1598,47	< 0,0001	si
Residuo	0,02355	16	0,001472			
Falta de ajuste	0,01835	11	0,001668	1,60	0,3145	no
Error puro	0,0052	5	0,001040			
Variación total	2,38	19				

gl: grados de libertad

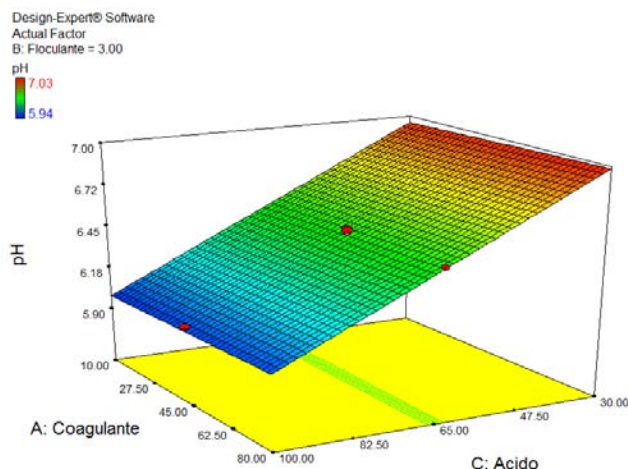


Figura 2: Gráfico de superficie de respuesta para la variable *pH*.

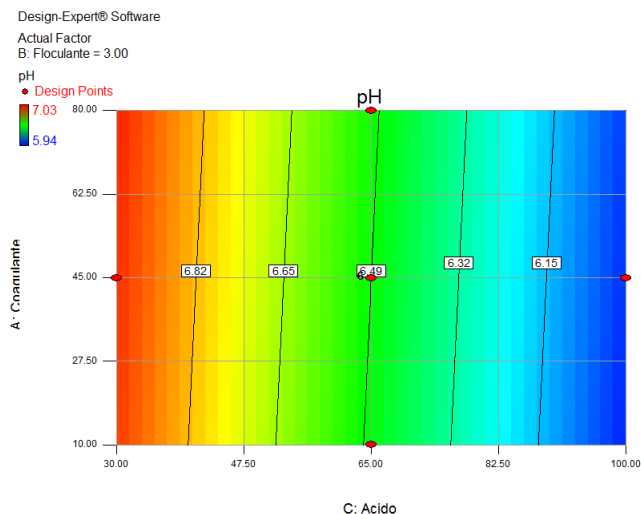


Figura 3: Gráfico de contorno para la variable *pH*.

Tabla 8: Comparación del ajuste de los datos entre los modelos polinomiales para la variable respuesta *Carga Iónica*.

Modelo	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrados medios	Valor F	<i>P</i> -Valor
Media	0,60	1	0,60		
Lineal	0,052	3	0,017	32,69	< 0,0001
2 Factores +Interacción	0,001318	3	$4,4 \times 10^{-4}$	0,80	0,5136
Cuadrático	0,001423	3	$4,7 \times 10^{-4}$	0,84	0,5046
Cúbico	0,00230	4	$5,7 \times 10^{-4}$	1,01	0,4698
Residual	0,00339	6	$5,7 \times 10^{-4}$		
Total	0,66	20	0,033		

gl: grados de libertad

carga iónica se concluye, que el efecto del factor *A-Coagulante* sobre la carga iónica resultó ser altamente significativo en razón a su *p*-valor < 0,0001. Así mismo, el factor *B-Floculante* también resultó ser significativo, *p*-valor= 0,0163, es decir, menor a 0,05. Mientras que el factor *C-Ácido* no es significativo debido a que su *p*-valor fue 0,1608. El valor *F* de la falta de ajuste, $F_0 = 0,69$ no es lo suficiente grande como para rechazar la hipótesis nula e implica que el modelo se ajusta adecuadamente.

Los indicadores de ajuste del modelo para la *Carga iónica* son los siguientes:

■ $R^2 = 0,8597$

Apoyándose en la tabla del análisis de varianza (Tabla 9) realizada para la variable respuesta

Tabla 9: Tabla ANOVA del Modelo Lineal para la variable respuesta *Carga iónica*.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grad. Lib.	Cuadrados Medios	Valor F	P-Valor	Significancia
MODELO	0,052	3	0,017	32,69	< 0,0001	si
A Coag.	0,047	1	0,047	88,7	< 0,0001	si
B Floc.	0,00379	1	0,00379	7,2	0,0163	si
C Ácido	0,001138	1	0,001138	2,16	0,1608	
Residuo	0,008422	16	0,0005264			
Falta de ajuste	0,005086	11	0,0004623	0,69	0,7162	No
Error puro	0,003336	5	0,0006672			
Variación total	0,06	19				

■ $R^2_{ajustado} = 0,8334$

■ $R^2_{de\ predicción} = 0,7919$

La interpretación del $R^2_{ajustado} = 0,8334$ indicó que el modelo explica el 83,34 % de la variabilidad de la carga iónica, y el valor del $R^2_{de\ predicción} = 0,7919$ es razonablemente alto, lo que justifica suponer que para nuevas observaciones de esa variable el modelo tendrá un buen ajuste.

Una vez realizada la superficie de respuesta de la variable respuesta Carga Iónica en función de las variables independientes (factores), se obtuvo el siguiente modelo de regresión en términos de factores codificados (ecuación 5) y factores actuales (ecuación 6).

En términos de factores codificados (-1,+1):

$$Carga\ iónica = 0,17 + 0,068A + 0,019B + 0,011C \quad (5)$$

y en términos de factores actuales (reales):

$$Carga\ iónica = 0,31030 + 0,00195229Coag + 0,009735Floc + 0,000304857Ácido \quad (6)$$

Analizando la Figura 4 donde se representa el gráfico de superficie, se concluye que un aumento de las dosis de coagulante y floculante, generan una aumento considerable sobre el valor de la carga iónica. Del análisis del gráfico de contorno

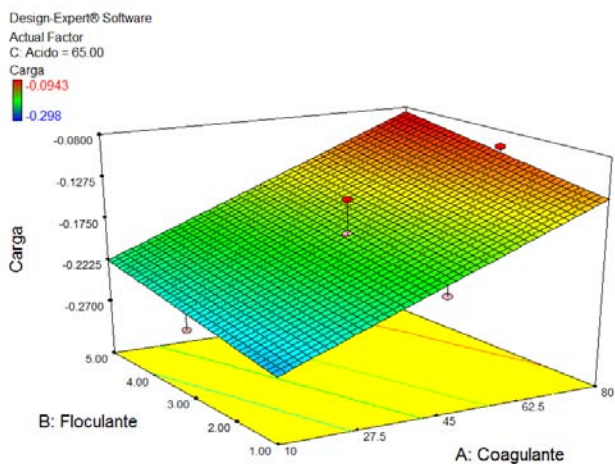


Figura 4: Gráfico de superficie de respuesta para la carga iónica.

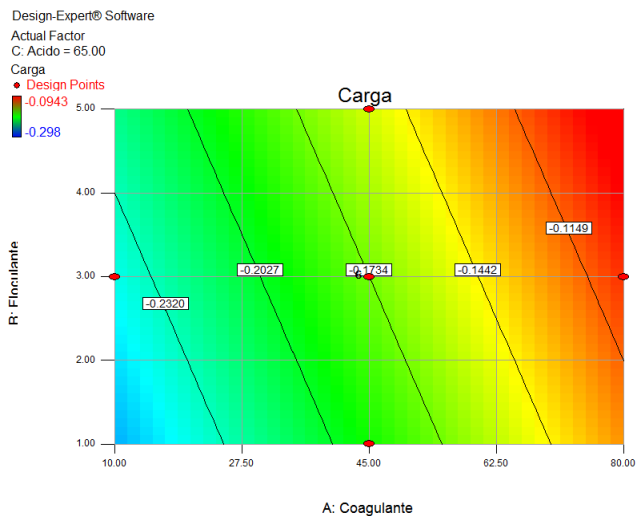


Figura 5: Gráfico de contorno para la carga iónica.

(Figura 5), se concluye que se necesitan dosis por encima de 62,50 ppm para el coagulante y de 4,00 ppm para el floculante, con el fin de lograr un aumento de la carga por encima de 0,1149.

Selección y evaluación del modelo de superficie para la variable respuesta Sólidos Suspendidos Totales.

Luego del análisis de la Tabla 10 se concluye, que para la variable respuesta Sólidos Suspendidos Totales el modelo sugerido y por lo tanto el que mejor se ajusta al conjunto de datos obtenidos es el lineal debido a su p -valor < 0,0001.

Para el caso de la variable respuesta SST, el análisis de la varianza (Tabla 11) indica, que el efecto de los factores A-Coagulante y B-Floculante, son significativamente influyentes sobre la variable respuesta en razón a sus p -valor: p -valor < 0,0001 y p -valor = 0,0041 respectivamente. Ahora bien, el factor C-Ácido también puede tomarse como significativo debido a su p -valor = 0,0493, muy cercano a 0,05. La prueba de falta de ajuste resultó no significativa, p -valor = 0,9183 > 0,05 por lo tanto no se rechaza la hipótesis nula.

Los indicadores de ajuste del modelo para los SST son los siguientes:

- $R^2 = 0,7628$
- $R^2_{ajustado} = 0,7183$
- $R^2_{de\ predicción} = 0,3131$

La interpretación del $R^2_{ajustado} = 0,7183$ nos indica que el modelo ajustado explica el 71,83 % de la variabilidad de la respuesta, que es un porcentaje moderadamente alto, el $R^2_{de\ predicción} = 0,3131$ es bajo, esto es debido a que los valores muy pequeños de SST son difíciles de estimar con precisión mediante pruebas de jarras.

Se obtuvo el modelo de regresión en función de factores codificados (ecuación 7) y factores actuales (ecuación 8) para la variable respuesta SST. En términos de factores codificados (-1,+1):

$$SST = 18,05 + 5,90A + 3,30B + 2,10C \quad (7)$$

Tabla 10: Comparación del ajuste de los datos entre los modelos polinomiales para la variable respuesta SST.

Modelo	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrados medios	Valor F	P-Valor
Media	6516,05	1	6516,01		
Lineal	501,1	3	167,03	17,15	< 0,0001
2 Factores +Interacción	37	3	12,33	1,35	0,3016
Cuadrático	12,07	3	4,02	0,38	0,7718
Cúbico	21,4	4	5,35	0,38	0,8186
Residual	85,38	6	14,23		
Total	7173	20	358,65		

gl: grados de libertad

y en términos de factores actuales (reales):

$$SST = 34,48571 + 0,16857Coag + 1,650Floc + 0,060Ácido \quad (8)$$

La superficie estimada para la variable Sólidos Suspendidos Totales, mantiene una tendencia lineal de acuerdo con el análisis realizado a la Tabla 10. Al analizar la Figura 6 se concluye, que se requieren dosis altas de coagulante y floculante para mantener los SST en un nivel bajo (8 ppm), sin embargo tolera dosis de 45 ppm de coagulante y 3 ppm de floculante aproximadamente sin aumentar más allá de 18 ppm (límite superior asignado para ésta variable) a una dosis de ácido de 65 ppm. La afirmación anterior es confirmada al analizar la gráfica de contorno mostrada en la Figura 7.

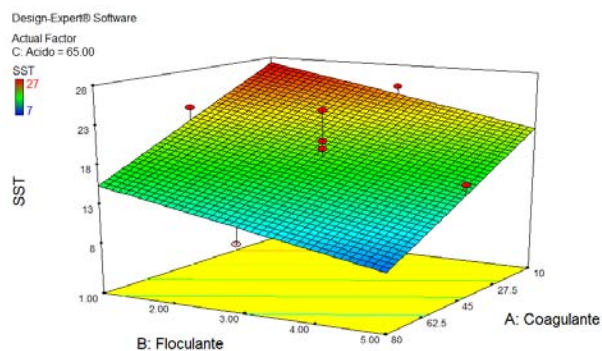


Figura 6: Gráfico de superficie de respuesta para los SST.

Selección y evaluación del modelo de superficie para la variable respuesta Turbidez.

Al realizar la comparación del ajuste de los datos entre los modelos polinomiales presentados

Tabla 11: Tabla ANOVA del Modelo Lineal para la variable respuesta SST.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grad. Lib.	Cuadrados Medios	Valor F	P-Valor	Significancia
Modelo	501,1	3	167,03	17,15	< 0,0001	si
A-Coag.	348,1	1	348,1	35,74	< 0,0001	si
B-Floc.	108,9	1	108,9	11,18	0,0041	si
C-Ácido	44,1	1	44,1	4,53	0,0493	si
Residuo	155,85	16	9,74			
Falta de ajuste	70,52	11	6,41	0,38	0,9183	no
Error puro	85,33	5	17,07			
Variación total	656,95	19				

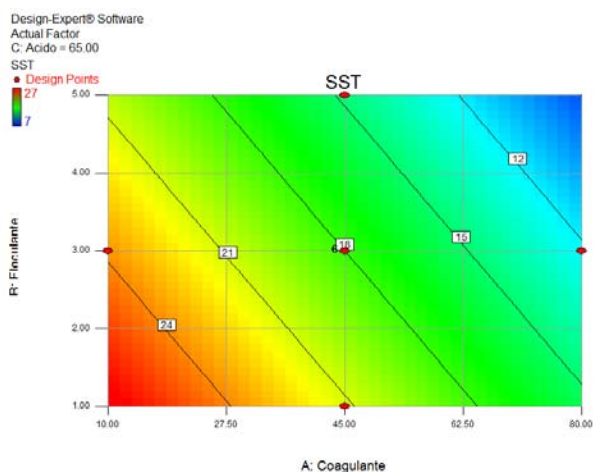


Figura 7: Gráfico de contorno para los SST.

en la Tabla 12, se sugiere utilizar el modelo cuadrático como el modelo que mejor explica la variabilidad de la variable respuesta Turbidez.

Tabla 12: Comparación del ajuste de los datos entre los modelos polinomiales para la variable respuesta Turbidez.

Modelo	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrados medios	Valor F	P-Valor
Media	91665,8	1	91665,8		
Lineal	179,89	3	59,96	0,41	0,7484
2 Factores +Interacción	54,51	3	18,17	0,1	0,9567
Cuadrático	2173,33	3	724,44	62,58	< 0,0001
Cúbico	26,36	4	6,59	0,44	0,7753
Residual	89,41	6	14,9		
Total	94189,3	20	4709,47		

gl: grados de libertad

En el análisis de varianza del modelo cuadrático mostrado en la Tabla 13 se indica, que los términos significativos en el modelo son B, C, A², B² y C²,

debido a sus p-valor menores a 0,05. Para la prueba de falta de ajuste el valor F₀ = 0,30 indica que la prueba no es significativa, por lo tanto no rechaza la hipótesis nula.

Los indicadores de ajuste del modelo para la Turbidez son los siguientes:

- R² = 0,9541
- R²_{ajustado} = 0,9128
- R²_{de predicción} = 0,2863

Analizando, se concluye que el valor de R²_{ajustado} = 0,9128 indica que el modelo explica muy bien la variabilidad de la turbidez, sin embargo el valor del R²_{de predicción} = 0,2863 resulta bastante bajo.

El modelo de regresión en términos de los factores codificados (ecuación 9) y factores actuales (ecuación 10) para la variable respuesta Turbidez son los siguientes:

En términos de factores codificados (-1,+1):

$$\begin{aligned}
 \text{Turbidez} = & 76,53 - 0,68A + 2,92B - 3C \\
 & + 2,24AB - 0,46AC \\
 & + 1,26BC - 17,22A^2 \\
 & + 12,48B^2 - 12,92C^2 \quad (9)
 \end{aligned}$$

Tabla 13: Tabla ANOVA del Modelo Lineal para la variable respuesta *Turbidez*.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grad. Lib.	Cuadrados Medios	Valor F	P-Valor	Significancia
Modelo	2407,73	9	267,53	23,11	< 0,0001	si
A-Coag.	4,62	1	4,62	0,4	0,5416	
B-Floc.	85,26	1	85,26	7,37	0,0218	si
C-Ácido	90	1	90	7,77	0,0192	si
AB	40,05	1	40,05	3,46	0,0925	
AC	1,71	1	1,71	0,15	0,7087	
BC	12,75	1	1,1	0,3186		
A ²	815,28	1	815,28	70,42	< 0,0001	si
B ²	428,44	1	428,44	37,01	0,0001	si
C ²	458,92	1	458,92	39,64	< 0,0001	si
Residuo	115,77	10	11,58			
Falta de ajuste	26,59	5	5,32	0,30	0,8949	no
Error puro	89,17	5	17,83			
Variación total	2523,5	19				

y en términos de factores actuales (reales):

$$\begin{aligned}
 \text{Turbidez} = & 24,72 + 1,36\text{Coag} \\
 & 14,65\text{Floc} + 1,36\text{Ácido} \\
 & 0,032(\text{Coag})\text{Floc} \\
 & 0,00038(\text{Coag})\text{Ácido} \\
 & 0,0018(\text{Floc})\text{Ácido} \\
 & 0,014\text{Coag}^2 + 3,12\text{Floc}^2 \\
 & 0,01\text{Ácido}^2
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

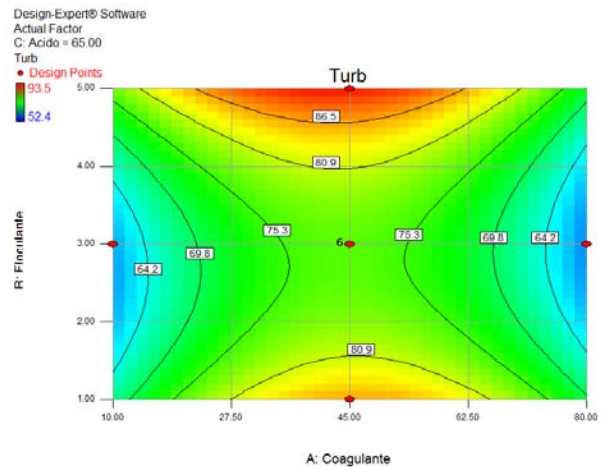


Figura 9: Gráfico de contorno para la turbidez.

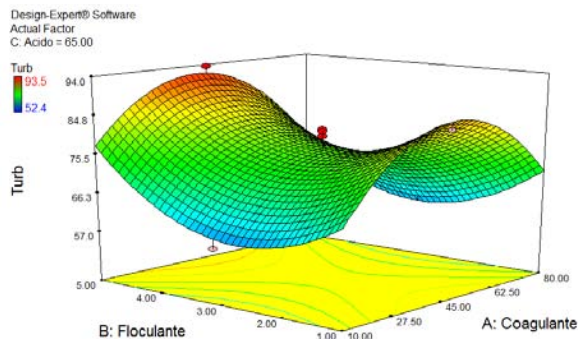


Figura 8: Gráfico de superficie de respuesta para la turbidez.

Obtención del espacio de soluciones factibles para la condición inicial planteada.

Luego de haber estudiado y construido un modelo de superficie de respuesta apropiado para cada variable por separado, es necesario considerar simultáneamente las respuestas presentadas para intentar encontrar el conjunto de condiciones de operación que mantenga las respuestas dentro de los rangos deseados. Al utilizar el método de optimización simultánea de las variables respuesta, por medio de la función de deseabilidad propuesta

por Derringer y Suich (1980) [9], y siguiendo las restricciones presentadas en la Tabla 14, se obtuvieron 28 posibles soluciones, de las cuales fueron descartadas 21 por restricciones físicas de la planta. Las soluciones teóricas seleccionadas y presentadas en la Tabla 15, muestran un valor de función de deseabilidad igual a 1.

Tabla 14: Asignación de los parámetros de optimización para variables con el mismo grado de importancia.

Nombre	Meta	Límite Inferior	Límite Superior
Coagulante	En el rango	10	80
Floculante	En el rango	1	5
Ácido	En el rango	30	100
pH	En el rango	6,00	6,90
Carga iónica	En el rango	-0,12	-0,05
SST	En el rango	5	18
Turbidez	En el rango	20	70

Tabla 15: Soluciones teóricas finales obtenidas de la función de deseabilidad, para deseabilidad = 1.

No	Coag.	Floc.	Ácido	pH	Carga	SST	Turb.
3	72,78	3,71	49,68	6,70	-0,1169	13	66,3
9	75,51	3,07	58,17	6,59	-0,1152	13	63,1
11	72,68	3,64	59,99	6,56	-0,1147	13	67,1
12	74,52	2,74	69,37	6,44	-0,1170	13	63,2
23	75,00	4,05	37,06	6,88	-0,1131	13	62,3
27	74,20	3,48	61,00	6,55	-0,1130	13	65,2
28	72,18	3,63	59,43	6,57	-0,1160	13	67,5

Validación a escala piloto e industrial

Los resultados obtenidos mediante las superficies de respuesta fueron corroborados primero a escala piloto y luego a escala industrial. Para realizar la prueba a escala industrial se utilizó un escenario de producción que presentaba las condiciones iniciales del efluente mostradas en la Tabla 16.

La dosificación recomendada para el escenario planteado es la siguiente: 74ppm de coagulante, 3,5ppm de floculante y 61 ppm de ácido sulfúrico. La Figura 10 muestra que la solución planteada se encuentra dentro de la región factible. En la

Tabla 16: Condiciones iniciales del efluente para la verificación de las dosis.

Parámetro	Valor inicial
Caudal	2.380gpm
pH	7,51
Carga iónica	-0,3289µeq/g
SST	654ppm
Turbidez	84,9NTU

Tabla 17 se muestran los resultados obtenidos para las variables respuesta al aplicar las dosis a escala industrial.

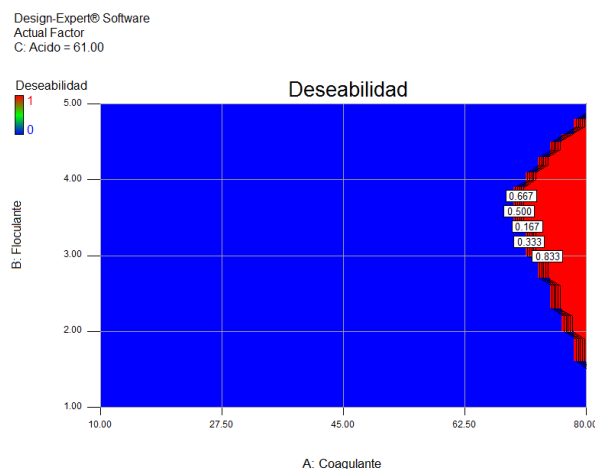


Figura 10: Espacio de soluciones factibles de la función de deseabilidad.

Tabla 17: Caracterización del efluente de la prueba a escala industrial.

Parámetro	Escala Industrial	Superficies de repuesta
pH	6,52	6,54
Carga iónica	0,1055µeq/g	0,1148µeq/g
SST	14ppm	12ppm
Turbidez	67,9NTU	61,6NTU

Los resultados mostrados en la Tabla 17 corroboran la viabilidad de usar las dosis propuestas por las superficies de respuesta en el escenario a escala industrial.

4.3. Construcción de curvas y tablas de dosificación.

Para poder evaluar los cuatro escenarios planteados en la metodología de este trabajo, fue necesario esperar hasta que el proceso productivo reprodujera las condiciones iniciales del efluente esperadas. Luego de evaluar cada escenario se concluyó que resultaba mucho más práctico y además teóricamente conveniente, el establecer como primer paso, la dosificación del ácido sulfúrico hasta estabilizar el pH en 6,5, luego de esto, se dosificarían las dosis de coagulante y floculante para llevar al rango deseado la otras variables de salida. En la Figura 11 se muestra la curva de dosificación del coagulante para diversos valores iniciales de la carga iónica, tomando como escenario base el pH ajustado a 6,5.

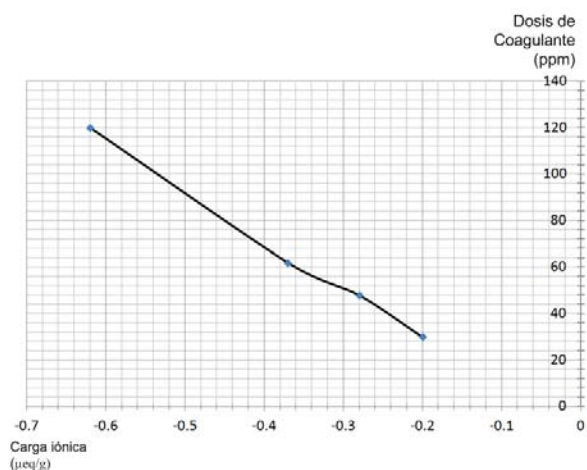


Figura 11: Curva de dosificación de coagulante para un pH igual a 6,5.

Tabla 18: Tabla de dosificación de químicos para la clarificación del agua.

Rango de Carga iónica de entrada al Clarificador (µeq/g)	Rango de dosificación de Coagulante (ppm)	Rango de dosificación de Floculante (ppm)	Rango de dosificación de ácido Sulfúrico objetivo $pH = 6,5$ (cc/min)
(-0,55 / -0,65)	(115 / 140)	(1 / 10)	(400 / 1000)
(-0,35 / -0,50)	(60 / 80)	(1 / 5)	(400 / 1000)
(-0,25 / -0,35)	(40 / 60)	(1 / 5)	(400 / 1000)
(-0,15 / -0,25)	(20 / 40)	(1 / 5)	(400 / 1000)

rango: ($valor_{min}$ / $valor_{max}$)

Para facilitar la dosificación de las dosis recomendadas en planta, se construyó la Tabla 18. En ella se resumen las acciones a tomar ante diversas condiciones iniciales del efluente.

5. Conclusiones.

Dada una condición inicial del efluente y con la ayuda de las curvas de deseabilidad, se pueden obtener las posibles combinaciones de ácido, coagulante y floculante que permiten a todas las variables respuesta estar simultáneamente dentro del rango aceptable.

Al validar los resultados de las soluciones propuestas por la función de deseabilidad, se pudo comprobar a escala piloto e industrial, que las soluciones matemáticas planteadas por los modelos se ajustaban a la realidad y que las dosificaciones teóricas podían utilizarse con éxito en el proceso de clarificación de agua.

Al fijar como primer paso, alcanzar el objetivo de un pH a 6,5, se obtiene un buen rendimiento del coagulante y además se facilita el establecer los criterios de dosificación para el coagulante y el floculante.

Al utilizar la curva de dosificación junto a la tabla de dosis propuesta, se facilitan las actividades de dosificación en planta y se mejora el desempeño del clarificador al reducir el tiempo de ajuste de las variables de salida a un valor cercano al tiempo de residencia del clarificador.

Al establecer un procedimiento para la dosificación, se obtiene un mejor control de los costos de clarificación y se reduce en otras áreas de la planta, la dosificación de elementos complementarios como son los antiespumantes y anti incrustantes.

Referencias

- [1] T. Pohjolainen y A. Alcalá. Gestión del agua en la industria papelera. *Ingeniería Química*, (345):71–75, abril 1998.
- [2] Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw-Hill International ed., 2014.
- [3] F. Kemmer and Nalco Chemical Company. *The NALCO water handbook*. McGraw-Hill Book Co., New York :, 2nd ed edition, 1988.

- [4] D. Montgomery. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley and Sons, Inc., 8th edition, 2012.
- [5] R. Myers, D. Montgomery and C. Anderson. *Response Surface Methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley and Sons, Inc., 3rd edition, 2009.
- [6] S. Storm, R. Hill and J. Pignatiello. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, 12:214–219, 1980.
- [7] G. E. P. Box and K. Wilson. On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal Statistical Society, Serie B*, 13:1–45, 1951.
- [8] M. Friedman and L. Savage. *Selected Techniques of Statistical Analysis*. New York: McGraw-Hill, 1947.
- [9] G. Derringer and R. Suich. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, 12:214–219, 1980.
- [10] C. Hsiu-Wen, X. Hongquan, and W. Weng-Kee. Balancing location and dispersion effects for multiple responses. *Quality and Reliability Engineering International*, 29:607–615, 2013.
- [11] E. Rice, R. Baird, A. Eaton, and L. Clesceri. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, D.C., 22nd edition, 2012.
- [12] M. Ramírez. Desarrollo de alternativas para las dosificaciones de químicos del circuito cerrado en la planta de tratamiento de aguas en la empresa Papeles Venezolanos C. A. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Naguanagua, Venezuela, 2015.



El Dr. Teodoro R. García León es Profesor Titular de la Universidad de Carabobo y es jefe de las Cátedras de Control Estadístico de Calidad y de Diseño de Experimentos de la Escuela de Ingeniería Industrial. De profesión Ingeniero Industrial (UC) con 28 años de experiencia, tiene una Maestría en Ingeniería Industrial (UC), un Doctorado en Estadística (UCV) y está realizando un Postdoctorado en Estadística (UCV). El Dr. García es Elected Member del The International Statistical Institute, es Senior Member de la American Society for Quality (ASQ), miembro de la American Statistical Association (ASA), miembro de la The International Environmetrics Society (TIES), de la The International Society for Business and Industrial Statistics (ISBIS) y miembro de la Asociación Venezolana para el Avance de la Ciencia (ASOVAC). Es fundador y coordinador del Grupo de Investigación en Gestión de la Calidad de la Facultad de Ingeniería UC (GIGC) y es miembro del Comité Editorial de la Revista Ingeniería UC.

Classification of Electroencephalographic Signals Using Support Vector Machines with Cross-Training.

Sergio Villazana^{*,a}, Guillermo Montilla^a, César Seijas^a, Antonino Caralli^a, Antonio Eblen^b

^aCentro de Investigación en Bioingeniería, Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Valencia, Venezuela.

^bCentro de Biofísica y Neurociencia de la Universidad de Carabobo. Departamento de Ciencias Fisiológicas, Facultad de Ciencias de la Salud, Valencia, Venezuela

Abstract.-

This paper presents an application of Support Vector Machines (SVM) with cross training to classify electroencephalographic (EEG) records in normal and pathological ones. Pathological EEG records correspond to people with proven epilepsy diagnosis. Cross training has proven to be a technique to selectively remove error support vectors, and reduce the complexity of the underlying function. A low complexity implies a high possibility of classifying samples with less error. In this technique, the optimization process is performed in two stages, 1) the dataset is divided into an initial number of subsets, and an SVM is trained for each subset, 2) the margin (distance) for each sample of entire dataset to each decision function is found, and the average margin is obtained for each sample. Those samples whose average margins are outside from a certain range are eliminated from the dataset. Then, the final SVM is trained with a reduced dataset. The results show a high performance in the classification of EEG patterns, resulting in a high rate greater than 95 % of accuracy.

Keywords: epilepsy; EEG; Support Vector Machines; cross training.

Clasificación de Señales Electroencefalográficas Utilizando Entrenamiento Cruzado de Máquinas de Vectores de Soporte.

Resumen.-

Este artículo presenta una aplicación de entrenamiento cruzado de Máquinas de Vectores Soporte (de sus siglas en inglés Support Vector Machines, SVM) para clasificar registros electroencefalográficos (EEG) en normales y patológicos. Los registros de EEG patológicos corresponden a personas con diagnóstico comprobado de epilepsia. El entrenamiento cruzado ha demostrado ser una técnica para eliminar selectivamente los vectores de soporte de error reduciendo la complejidad de la función subyacente, lo que implica una mayor posibilidad de clasificar las muestras con menor error. En esta técnica, el proceso de optimización se realiza en dos etapas, 1) Se divide el conjunto de datos en un número inicial (predefinido) de subconjuntos, y se entrena una SVM por cada subconjunto, 2) Se halla el margen (distancia) de cada uno de los datos del conjunto de datos total a cada función de decisión, y se obtiene el margen promedio de cada muestra. Las muestras cuyo margen promedio esté fuera de cierto rango se eliminan del conjunto de datos. Luego se entrena la SVM final con el conjunto de datos reducido. Los resultados demuestran un alto desempeño en la clasificación de los patrones electroencefalográficos, obteniéndose una alta tasa de precisión mayor al 95 %.

Palabras clave: epilepsia; EEG; Máquinas de Vectores Soporte; entrenamiento cruzado

Recibido: Febrero 2015

Aceptado: Mayo 2015

1. Introducción.

La epilepsia es un trastorno crónico del cerebro que afecta a las personas de todas las edades en todos los países del mundo y se caracteriza

*Autor para correspondencia

Correo-e: svillaza@uc.edu.ve (Sergio Villazana)

por convulsiones recurrentes. Alrededor de 50 millones de personas a nivel mundial tienen epilepsia [1]. Cerca del 80 % de las personas con epilepsia viven en países en vías de desarrollo [1] y el 5 % (del total mundial) de los pacientes con epilepsia son de Latinoamérica y el Caribe [2]. La epilepsia puede desarrollarse debido a, anomalías en la red neuronal del cerebro, desequilibrio de las sustancias químicas, que participan en la transmisión de información, llamadas neurotransmisores, o alguna combinación de estos factores.

El electroencefalograma (EEG) es la herramienta clínica de información que se utiliza para supervisar, diagnosticar y tratar los trastornos neurológicos relacionados con la epilepsia. El EEG es un registro de las oscilaciones de los potenciales eléctricos generados por fuentes de micro corrientes cerebrales y registrados con electrodos ubicados sobre la superficie del cráneo [3, 4] o directamente sobre la corteza cerebral, en cuyo caso recibe el nombre EEG profundo o electrocortigrama, ECoG. Los rangos de amplitudes pueden llegar aproximadamente a los $100\mu V$ para los EEG superficiales, y alrededor de 1 a $2mV$ para los ECoG. El rango de frecuencias de las ondas cerebrales va desde $0,5Hz$ hasta los $50Hz$ [5]. La medición puede ser de carácter bipolar (entre electrodos) o unipolar, colocando un electrodo adicional de referencia o tomando como referencia el potencial promediado de todos los electrodos. La frecuencia de muestreo debe estar por encima de dos veces la mayor frecuencia que posea el EEG, para garantizar satisfacer el límite inferior de muestreo de Nyquist en la banda de frecuencias de interés.

Las Máquinas de Vectores de Soporte (de sus siglas en inglés *Support Vector Machines*, SVM) [6] son potentes algoritmos de clasificación y regresión, cuyo cálculo y los requisitos de almacenamiento crecen exponencialmente con el número de vectores de entrenamiento. La Programación cuadrática es el núcleo utilizado para determinar los vectores de soporte y los coeficientes del problema. Los algoritmos que resuelven la programación cuadrática tienen un orden de complejidad que escala con el cubo

del número de datos de entrenamiento, $O(n^3)$. Existen varias técnicas para acelerar el algoritmo de programación cuadrática que dividen los datos de entrenamiento en pequeños subgrupos (trozos) y resuelven el problema de optimización iterativa hasta que se alcanza el óptimo global [7, 8]. La optimización mínima secuencial [8] es el algoritmo más utilizado para resolver el problema de programación cuadrática. Esta técnica reduce el tamaño de los datos a 2 vectores y resuelven analíticamente el problema de optimización.

El entrenamiento cruzado es un procedimiento para reducir el número de vectores de soporte no acotados o de error. Con el entrenamiento cruzado es posible crear una distribución separable de ejemplos de entrenamiento con un impacto mínimo en la posición de la función de decisión [9], y romper la complejidad de SVM durante la etapa de entrenamiento.

El clasificador basado en SVM, de ahora en adelante SVC, está basado en extracción de rasgos de espectros de orden superior de las series de tiempo derivadas de los EEG aplicados a pacientes epilépticos y pacientes de control. Los EEG son series de tiempo altamente no lineales y no gaussianas que exhiben espectros de orden superior, los cuales se extraen y se utilizan como rasgos que mejoran el desempeño del SVC [10].

Se entiende como estadísticos de orden superior (HOS, de sus siglas en inglés: “*Higher Order Statistics*”), los momentos y cumulantes de orden mayor al segundo (los momentos de orden 1 y 2 son la media y la varianza). Los momentos de orden superior son generalizaciones naturales de la autocorrelación y los cumulantes son combinaciones lineales específicos de estos momentos. Los cumulantes de orden 3 y 4 son la *asimetría* y el *apuntalamiento* [11]. La *asimetría* es una medida del grado en que una distribución de probabilidad de una variable aleatoria real “se inclina” hacia a un lado de la media. La *asimetría* puede ser positivo o negativa, o incluso no definido. El *apuntalamiento* es una medida del apuntamiento de la distribución de probabilidad de una variable aleatoria real.

La bicoherencia o coherencia biespectral es una versión normalizada al cuadrado del biespectro

de una señal. La bicoherencia es una medida para cuantificar el grado de acoplamiento de fase entre componentes espectrales de una señal. El biespectro o densidad biespectral es un estadístico que se usa para buscar interacciones no lineales entre componentes espectrales de una señal [12]. El biespectro es la transformada de Fourier del cumulante de tercer orden (la *asimetría*). Si los cumulantes de tercer orden de un proceso son iguales a cero, entonces su biespectro es cero, y por lo tanto su bicoherencia también es cero. Si el biespectro no es cero, entonces el proceso es no-Gaussiana, y si el proceso es lineal y no-Gaussiana, la bicoherencia es una constante distinta de cero [11, 13, 14].

Este trabajo propone un entrenamiento cruzado de Máquinas de Vectores de Soporte con estadísticos de orden superior como rasgos de entrada para clasificar segmentos de señales EEG en normales y epilépticas. Este esquema reduce el número de vectores de soporte, mientras que se mantiene el error de generalización en niveles comparables al caso de entrenamiento del SVC utilizando todos los datos de entrenamiento en una sola etapa (una sola SVC).

2. Base de Datos.

La base de datos utilizada en este artículo se describe en [15]. Está conformada por cinco conjuntos A, B, C, D y E, cada uno con 100 señales monocanal de EEG de 23,6 segundos de duración cada uno. Estas señales EEG están libres de artefactos debido a la actividad muscular o movimientos de los ojos. Los conjuntos A y B consisten en segmentos tomados de los registros de EEG superficiales obtenidos de cinco voluntarios sanos usando un esquema de colocación de los electrodos estandarizada, conocida como sistema 10-20. Los conjuntos A y B corresponden a voluntarios despiertos, relajados y con los ojos abiertos (A) y los ojos cerrados (B). Los conjuntos C, D y E corresponden a EEG profundos. Las señales en el conjunto C se obtuvieron de la formación del hipocampal (ubicado en el lóbulo temporal medio) del cerebro. El conjunto D se obtuvo dentro de la zona epileptogénica. Los

conjuntos C y D sólo contienen registros de la actividad cerebral medida durante los intervalos sin crisis (interictal). El conjunto E contiene registros durante la actividad convulsiva, o periodo ictal.

Todos estos segmentos de EEG se registraron con un amplificador de 128 canales, un convertidor analógico-digital de 12 bits y, a una frecuencia de muestreo de 173,61 Hz. El número de registros en total es 500, con 4097 muestras cada uno (23,6 segundos de registro por EEG). La Figura 1 muestra cinco segmentos de 10 segundos cada uno identificados con las letras “a” a la “e”. Estas letras indican el conjunto al cual pertenecen los segmentos. La unidad de los ejes verticales de cada uno de los segmentos es μV , pero, no están a la misma escala.

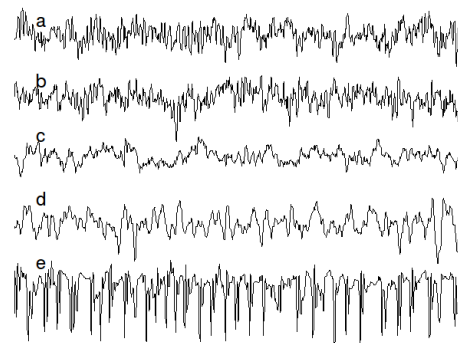


Figura 1: Segmentos de 10 segundos de ejemplo de cada uno de los conjuntos. La letra minúscula a la izquierda indica el conjunto al cual pertenece cada segmento. Cada segmento se representa a escalas diferentes en μV .

3. Revisión Teórica.

3.1. Clasificador SVM de Margen Suave (C-SVM).

Este trabajo está centrado en el clasificador SVM de margen suave (del inglés *soft margin classifier*) conocido como C-SVM [6, 16, 17], donde C es la constante de regularización positiva que controla el balance entre maximizar el margen y minimizar el error. Dado n ejemplos de entrenamiento x_i y sus clases asociadas $y_i = \pm 1$, la

función de decisión SVM, $f(x)$, es:

$$f(x) = \sum_{i=1}^n \alpha_i^* y_i K(x_i, x) + b^* \quad (1)$$

donde α_i^* son los coeficientes de Lagrange, $K(\cdot, \cdot)$ es la matriz kernel, b^* es la distancia de la función de decisión al origen, y x es cualquier vector de prueba, que en general no pertenece al conjunto de entrenamiento.

El coeficiente α_i^* se obtiene resolviendo el problema:

$$\alpha_i^* = \operatorname{argmax}_{\alpha} \sum_i \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_i \alpha_j y_i y_j K(x_i, x_j) \quad (2)$$

sujeto a las restricciones:

$$\forall i, 0 \leq \alpha_i \leq C \text{ y } \sum_i \alpha_i y_i = 0$$

El problema de programación cuadrática produce tres categorías de ejemplos de entrenamiento que dependen del valor de α_i^* definidas según la ecuación (2), que deben cumplir con las condiciones Karush-Kuhn-Tucker [6, 17]. La Tabla 1 resume las categorías de las muestras de entrenamiento. El margen en la tercera columna de la Tabla 1 representa la distancia de la muestra a la función de decisión multiplicada por su etiqueta o clase correspondiente.

Los vectores de soporte de frontera son todos aquellos vectores ubicados a un margen normalizado 1 de la función de decisión, están bien clasificados, y son los que definen los hiperplanos +1 y -1. Todos aquellos vectores de soporte no acotados o de error tienen margen negativo, lo que significa que están mal clasificados. Los ejemplos con $\alpha_i^* = 0$ están bien clasificados, y tienen margen mayor que uno. Estos ejemplos no contribuyen en la función de decisión SVM (ecuación (1)). Si se reentrena la SVM, manteniendo los parámetros de ajuste (valor de C y los parámetros del kernel, K , utilizado), descartando estos ejemplos se producirá la misma función de decisión (ecuación (1)).

3.2. Entrenamiento Cruzado.

La función decisión f puede ser expresado por múltiples combinaciones lineales de las funciones base $K(x_i; \cdot)$, ya que dichas funciones base $K(x_i; \cdot)$ asociadas a los vectores de soporte x_i no constituyen necesariamente una familia linealmente independiente [9].

Existen métodos de reducción que intentan seleccionar un subconjunto de los vectores de soporte que sea suficiente para expresar la función de decisión SVM. En [18, 19, 20] afirman que el conjunto de vectores de soporte obtenido no es linealmente independiente, por tanto, dicho conjunto se puede reducir para producir la misma función de decisión. En [21] propone calcular la forma reducida o canónica por filas de la matriz kernel y eliminar aquellos vectores de soporte que conducen a filas cero.

Algoritmo para el entrenamiento cruzado. El entrenamiento cruzado de SVM está inspirado en los algoritmos de edición de conjunto de entrenamiento propuestos por Hart [22]. El entrenamiento cruzado comienza dividiendo el conjunto de entrenamiento en S subconjuntos de tamaño r y entrena S SVMs independientes en cada subconjunto s_i . Las funciones de decisión de estas SVMs se utilizan para descartar ciertos ejemplos de entrenamiento. Los ejemplos de entrenamiento desechados son aquellos cuyo margen no cumple cierto criterio. El algoritmo se describe a continuación [22]:

1. Dividir los datos en S subconjuntos de igual tamaño que no se solapan, s_1, \dots, s_S .
2. Entrenar las S SVMs independientes f_1, \dots, f_S utilizando cada uno de los subconjuntos como el conjunto de entrenamiento.
3. Calcular el margen promedio para cada ejemplo de entrenamiento (x_i, y_i) .
4. Eliminar todos los ejemplos de entrenamiento cuyo margen promedio $m_i \notin [0, 1]$ (el que se encuentra fuera del intervalo cerrado).
5. Entrenar la SVM final sobre los ejemplos de entrenamiento restantes.

La Figura 2 muestra un esquema de entrenamiento cruzado en particular, donde $S = 8$. Como

Tabla 1: Categorías de las muestras de entrenamiento en función de α_i^* .

Categoría de la muestra	Condición	Margen
Vectores de Soporte de frontera	$0 < \alpha_i^* < C$	$y_i f(x_i) = 1$
Vectores de Soporte no acotados o de error	$\alpha_i^* = C$	$y_i f(x_i) < 0$
Vectores ordinarios	$\alpha_i^* = 0$	$y_i f(x_i) > 1$

se puede ver en la Figura 2, el entrenamiento cruzado tiene una validación cruzada intrínseca que utiliza S conjuntos, ya que una fracción (s_i) de todo el conjunto de datos (TD) se utilizan para entrenar a una SVM y el conjunto de datos restantes se prueban en esta SVM. La única variación es que el subconjunto s_i se prueba también, porque es necesario para encontrar el margen de cada muestra de entrenamiento en el subconjunto actual.

3.3. Estadísticos de Orden Superior.

La asimetría de una señal se define como:

$$C_{3x}(0, 0) = E \{x^*(n) x(n) x(n)\}$$

El apuntalamiento (otro término es planitud) se define como:

$$C_{4x}(0, 0, 0) = E \{x^*(n) x(n) x(n) x^*(n)\} \\ - 2C_{2x}(0) C_{2x}(0) \\ - M_{2x}^*(0) M_{2x}(0)$$

donde $C_{2x}(0)$ es la varianza de la señal.

El biespectro, $P_{3x}(f_1, f_2)$, y su cumulante está relacionado a la Transformada de Fourier de la señal respectiva por:

$$P_{3x}(f_1, f_2) = E \{X^*(f_1 + f_2) X(f_1) X(f_2)\} \\ = \sum_{k, m=-\infty} C_{3x}(k, m) e^{-2\pi i(f_1 k + f_2 m)}$$

En [9, 11] puede hallar un desarrollo más extenso de los estadísticos de orden superior.

4. Parte Experimental.

Los EEG de la base de datos ya están filtrados con un filtro pasa banda entre 0.53 Hz y 40 Hz

[22]. Se eliminó el ruido de línea con un filtro de ranura de 50Hz. Se obtuvo 2098 subsegmentos de 2000 muestras cada uno solapados 1999 muestras por cada conjunto, en total, se generaron 10490 subsegmentos de EEG. Los subsegmentos de los conjuntos A y B se etiquetaron con -1 (normal) y aquellos pertenecientes a los conjuntos C, D y E se etiquetaron +1 (epiléptico). A cada subsegmento se le removió la media, y se calcularon los siguientes rasgos: potencia de la señal, *asimetría*, *apuntalamiento* y la máxima coherencia. Los rasgos se normalizaron entre ± 1 . El conjunto de datos para entrenar y validar está compuesto de 10490 filas (muestras) por 4 columnas correspondientes a cada rasgo. Se tomó el 80% del conjunto de datos para entrenar y el 20% para validar. Los datos de entrenamiento se dividieron en diez subconjuntos. En todas las SVMs de la primera etapa, ver Figura 2, se utilizó el algoritmo $C - SVM$ de *LIBSVM* [23], con el kernel *RBF* ($\sigma = 20 \rightarrow \gamma = 0,00125$), en las diez SVMs se fijó $C = 10^3$, en la última SVM, C se fijó en ∞ [10], en la práctica se fijó en 10^8 .

Las medidas de desempeño fueron: la *sensibilidad* (fracción de casos verdaderos positivos, *VP*, clasificados como positivos con respecto a los *VP*):

$$sensibilidad = \frac{V}{(VP + FN)}$$

donde *FN* son los falsos negativos, es decir, los casos positivos clasificados como negativos. La *especificidad* (fracción de los casos verdaderos negativos, *VN*, clasificados como negativos con respecto a los *VN*):

$$especificidad = \frac{VN}{(VN + FP)}$$

donde *FP* son los falsos positivos, es decir, los

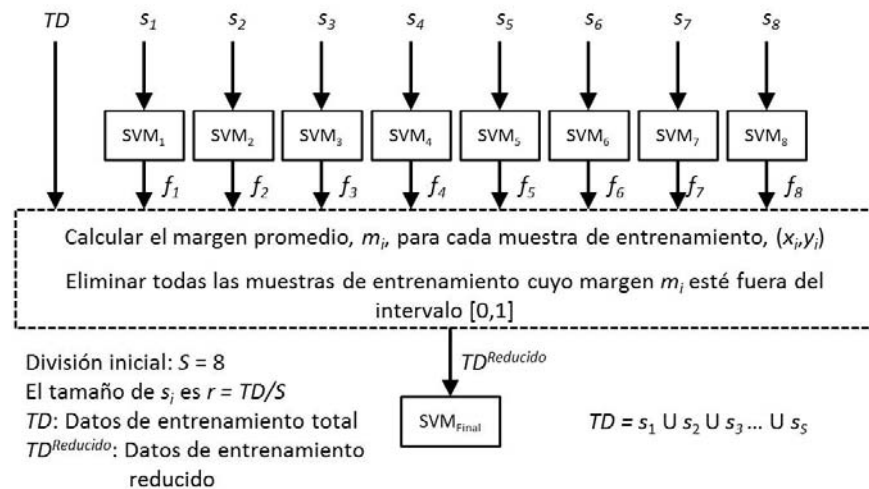


Figura 2: Entrenamiento cruzado de SVM. Caso particular de $S = 8$.

Tabla 2: Medidas de desempeño de los entrenamientos cruzado y convencional (una SVM).

Esquema	Fase	Nº VS	Sensibilidad	Especificidad	Precisión	Valor F	Exactitud
Cruzado	Entrenamiento	25	0,9994	0,9999	0,9999	0,9997	0,9996
	Validación	-	0,9154	0,9440	0,9672	0,9360	0,9270
Una SVM	Entrenamiento	2283	0,9802	0,8973	0,9349	0,9570	0,9471
	Validación	-	0,9808	0,9139	0,9438	0,9619	0,9538

casos negativos clasificados como positivos. La *precisión* (fracción de los casos *VP* con respecto a todos los ejemplos clasificados como positivos, *VP* y falsos positivos):

$$\text{precisión} = \frac{VP}{(VP + FP)}$$

La *exactitud* (fracción de los casos clasificados *VP* y *VN* con respecto a todos los ejemplos):

$$\text{exactitud} = \frac{VP + VN}{VP + VN + FP + FN}$$

Por último, el *Valor F* (*F-score*), esta última medida combina la *precisión* y la *sensibilidad*. El *Valor F* está dado por:

$$\text{ValorF} = 2 \frac{\text{precisión}(\text{sensibilidad})}{\text{precisión} + \text{sensibilidad}}$$

Se hicieron múltiples corridas de entrenamiento cruzado y se tomaron los valores promedios que

se muestran en la Tabla 2. La Tabla 2 también muestra las medidas de desempeño del clasificador obtenido usando el entrenamiento convencional de una sola SVM.

En la Tabla 2 se observa una gran reducción del número de vectores de soporte (de aproximadamente 91 a 1) con altas *sensibilidad* (91,54 % de los *VP* fueron clasificados como positivo) y *especificidad* (94,40 % de los *VN* fueron clasificados como negativo), también tiene alta *precisión* (el 96,72 % de los clasificados como positivo son *VP*, es decir, el 3,28 % de los casos *VN* fueron clasificados como positivo). Es evidente el alto *Valor F*, mayor que la *sensibilidad*, ya que la *precisión* fue bastante alta. También se puede ver la Tabla 2 que la *precisión* del clasificador obtenido con el entrenamiento cruzado es mayor que la obtenida con el clasificador obtenido convencionalmente.

5. Conclusiones.

Los resultados demostraron que el clasificador obtenido con entrenamiento cruzado tuvo alta precisión, es decir, más del 95 % de los casos epilépticos fueron clasificados como tal (positivo) y menos del 4 % de los casos normales fueron clasificados epilépticos (falso positivo). El número de vectores de soporte se redujo significativamente (0,30 % y 27,20 % de los datos de entrenamiento con entrenamiento cruzado y convencional, respectivamente) con un mínimo impacto en la exactitud del clasificador. En general, el entrenamiento cruzado demostró ser una metodología potente para minimizar el número de vectores de soporte y mantener bajo el error de generalización.

Referencias

- [1] WHO. Epilepsy, fact sheet N° 999. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs999/en/index.html>, Octubre 2008.
- [2] C. Acevedo et al. Informe sobre la epilepsia en latinoamérica. Technical report, Organización Panamericana de la Salud, el Departamento de Salud Mental y Abuso de Sustancias de la Organización Mundial de la Salud, la Liga Internacional Contra la Epilepsia y el Buró Internacional para la Epilepsia, Panama, 2008.
- [3] P. Nunez. Quantitative eeg analysis methods and clinical applications. In Shanbao Tong and Nitish V. Thakor, editors, *Physiological Foundations of Quantitative EEG Analysis*, chapter 1, pages 1–22. Artech House, 685 Canton Street, Norwood, MA 02062, 2009.
- [4] P. Nunez and R. Srinivasan. Electroencephalogram. *Scholarpedia*, 2(2):1348, 2007. revision #91218.
- [5] J. Malmivuo and R. Plonsey. *Bioelectromagnetism: principles and applications of bioelectric and biomagnetic fields*. Oxford university press, 1995.
- [6] Vladimir Naumovich Vapnik and Vladimir Vapnik. *Statistical Learning Theory*, volume 1. Wiley New York, 1998.
- [7] Thorsten Joachims. Making large-scale support vector machine learning practical. In *Advances in kernel methods*, pages 169–184. MIT Press, 1999.
- [8] J. Platt et al. Fast training of support vector machines using sequential minimal optimization. *Advances in kernel methods-support vector learning*, 3:1–21, 1999.
- [9] C. Seijas, A. Caralli and S. Villazana. Neuropathology classifier based on higher order spectra. *Journal of Computer and Communications*, 1(04):28, 2013.
- [10] Léon Bottou, Jason Weston and Gökhan H. Bakir. Breaking svm complexity with cross-training. In *Advances in Neural Information Processing Systems*, pages 81–88. Citiseer, 2005.
- [11] A. Swami, C. Mendel, and C. Nikias. Higher-order spectral analysis (hosa) toolbox. *Version*, 2(0):3, 2000.
- [12] Kuang Chua Chua, Vinod Chandran, U. Rajendra Acharya and C. Lim. Application of higher order spectra to identify epileptic eeg. *Journal of Medical Systems*, 35(6):1563–1571, 2011.
- [13] T. Ning and J. D. Bronzino. Autoregressive and bispectral analysis techniques: Eeg applications. *Engineering in Medicine and Biology Magazine, IEEE*, 9(1):47–50, 1990.
- [14] V. Salai Selvam and S. Shenbagadevi. Bispectral analysis of scalp electroencephalograms: Quadratic phasecoupling phenomenon in detecting brain tumor. *American Journal of Applied Sciences*, 10(3):294–306, 2013.
- [15] Ralph G. Andrzejak, Klaus Lehnertz, Florian Mormann, Christoph Rieke, Peter David, and Christian E. Elger. Indications of nonlinear deterministic and finite-dimensional structures in time series of brain electrical activity: Dependence on recording region and brain state. *Physical Review E*, 64(6):061907, 2001.
- [16] Christopher J. C. Burges. A tutorial on support vector machines for pattern recognition. *Data mining and knowledge discovery*, 2(2):121–167, 1998.
- [17] N. Cristianini and J. Shawe-Taylor. *An Introduction to Support Vector Machines and Other Kernel-based Learning Methods*. Cambridge University Press, 2000.
- [18] N. Syed, H. Liu and K. Sung. Incremental learning with support vector machines. In *International Joint Conference on Artificial Intelligence*, 1999.
- [19] Christopher J. C. Burges et al. Simplified support vector decision rules. In *ICML*, volume 96, pages 71–77. citeseer, 1996.
- [20] Christopher J. C. Burges and Bernhard Schölkopf. Improving the accuracy and speed of support vector machines. In *Advances in Neural Information Processing Systems*, pages 375–381. Mit press, 1997.
- [21] T. Downs, K. Gates and A. Masters. Exact simplification of support vector solutions. *The Journal of Machine Learning Research*, 2:293–297, 2002.
- [22] P Hart. The condensed nearest neighbor rule (corresp.). *IEEE Transactions on Information Theory*, 14(3):515–516, 1968.
- [23] Chih-Chung Chang and Chih-Jen Lin. Libsvm: A library for support vector machines. *ACM Transactions on Intelligent Systems and Technology (TIST)*, 2(3):27, 2011.

Study of the mechanical behavior of a stainless steel duplex *SAF 2304* aging thermal treatment.

Sáenz Laura*, Rodríguez Orlan, Muscarneri Jesús

Centro de Investigaciones en Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

Abstract.-

Is studied the influence of thermal treatment of aging on the mechanical behavior of a stainless steel duplex *SAF 2304*. The thermal treatment aged consist in a treatment of solubilization at 1100° C for 90 minutes followed by a quenched in water at room temperature, and then the steel was subject aged at 800° C by times of 100, 200 and 300 minutes. It was determined for ED-X that the aging at 800° C for 100 minutes gave rise to the formation of the Sigma phase, that precipitate within the limits of the austenite/ferrite phases. Samples of tensile fracture surfaces, shows that for the original condition the fracture is ductile determined by the mechanism of coalescence of cavities, for the solubilized condition the mechanism of fracture is mixed while conditions aged the fracture is fragile is determined by a mechanism of fracture type cleavage.

Keywords: duplex stainless steel; ageing; sigma phase.

Estudio del comportamiento mecánico de un acero inoxidable dúplex *SAF 2304* sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento.

Resumen.-

Se estudia la influencia un tratamiento térmico de envejecimiento sobre el comportamiento mecánico de un acero inoxidable dúplex *SAF 2304*. El tratamiento de envejecimiento consta de un tratamiento de solubilización a 1100° C durante 90 minutos seguido de un temple en agua a temperatura ambiente, y luego el acero se envejeció a 800° C por tiempos de 100, 200 y 300 minutos. Se observó que la ductilidad y la tenacidad del acero aumentaron con el tiempo de envejecimiento. Se determinó por EDX que el envejecimiento a 800° C por 100 minutos dio origen a la formación de la fase Sigma que precipito en los límites de las fases austenita/ferrita. Las superficies de fractura de las muestras de tracción, se observa que para la condición original la fractura es dúctil con coalescencia de cavidades, la condición solubilizada presentó un mecanismo de fractura mixto, mientras que en las condiciones envejecidas la fractura es frágil tipo clivaje.

Palabras clave: acero inoxidable dúplex; envejecimiento; fase sigma.

Recibido: Noviembre 2014

Aceptado: Julio 2015

1. Introducción.

Los aceros inoxidables dúplex pueden definirse como una familia de aceros que tienen una microestructura de dos fases, ferrita (α) – austenita (γ),

distribuidas en fracciones volumétricas aproximadamente iguales, es decir; próximos al 50 y 50 % Nilsson [1]. El inicio de la fabricación de aceros dúplex fue en 1930, cuando en Suecia se les dio un amplio uso para la industria de papel vegetal, sin embargo su utilización se encontraba poco extendida, al presentar unas limitadas propiedades mecánicas junto con una fuerte tendencia a la aparición de fases intermetálicas, Nilsson [1]. Diez años más tarde surgen numerosos programas de

*Autor para correspondencia

Correo-e: lsaenz29@gmail .com (Sáenz Laura)

investigación y con ello comienza la producción industrial de aceros dúplex por la actualmente reconocida empresa sueca Sandvik, satisfaciendo de esta manera una nueva variedad de aplicaciones industriales como tubos, intercambiadores de calor y bombas. Sin embargo esta primera generación de aceros dúplex presentaba problemas al ser soldado, debido a que en las zonas afectadas por el calor, la soldadura cambia de microestructura y la cantidad de ferrita aumentaba, por ende disminuía la tenacidad y resistencia a la corrosión Nilsson [1].

En el año 1970, con el incremento de la necesidad de tener aceros inoxidables con gran resistencia al ataque de cloruros y altas tensiones de fluencia, surge la segunda generación de aceros dúplex, definidos según su contenido en nitrógeno. Fueron los aceros inoxidables dúplex 22Cr los que comenzaron a sustituir a los austeníticos clásicos, la producción de estos aceros estuvo destinada principalmente a la fabricación de tuberías de gas y a aplicaciones en plataformas marinas, Ghosh [2].

A partir del año 1980, con las mejoras en los procesos de producción y avances en el conocimiento de la metalurgia, surge la última generación de aceros inoxidables conocida como los súper-dúplex, diseñados especialmente para aplicaciones petrolíferas. En la actualidad el empleo de los súper-dúplex junto a los dúplex 22Cr y 23Cr, está siendo cada vez más extendido, dadas sus excepcionales propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, además de una aceptable soldabilidad, Nilsson [1].

En términos de sus aplicaciones industriales, los aceros dúplex ofrecen una atractiva combinación de propiedades, que influyen alta resistencia mecánica y excelente resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensiones, en atmósferas cloruradas. Sin embargo, el alto contenido de aleantes y existencia de una matriz ferrítica aumentan su susceptibilidad a la fragilización cuando se someten a altas temperaturas de servicio durante prolongados periodos de tiempo (Pohl [3], Calliari [4], López [5], Saenz [6], Sieurin [7] y Gregory y Nilsson [8]).

El objetivo de la presente investigación es evaluar el comportamiento mecánico del acero

inoxidable dúplex SAF 2304 sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento a 800° C.

2. Procedimiento experimental.

2.1. Material.

El acero inoxidable utilizado es un acero inoxidable dúplex SAF 2304, proveniente de la empresa TRIME C.A. en forma de planchas de 60 x 70 cm y 12,2 mm de espesor, la composición química se observa en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición del acero inoxidable dúplex SAF 2304 (% Peso).

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	N (%)
0,03	1.0	2	0,035	0,015	22,5	4,5	0,1

Fuente: Hoja de certificación suministrada por la empresa TRIME C.A

2.2. Propiedades Mecánicas.

Se utilizó una máquina marca Galdabini Modelo CTM 20 de 20 toneladas de capacidad para evaluar las propiedades mecánicas resistencia mecánica, ductilidad y tenacidad. La probetas planas de tracción se maquinaron de acuerdo a la norma ASTM A-370 [9], en un torno de control numérico. Se utilizaron un total de 15 probetas, tres por condición de ensayo y las dimensiones se observan en la Figura 1.

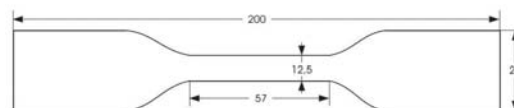


Figura 1: Dimensiones en mm de la probeta para ensayos de tracción uniaxial según especificaciones ASTM A370 – 07a [9] con 12,2 mm de espesor.

2.3. Tratamiento Térmico.

Las probetas de tracción planas fueron sometidas a un tratamiento térmico de solubilización a 1100° C por 90 minutos y, luego se realizó en envejecimiento artificial a 800° C por tiempos de

100, 200 y 300 minutos, con el fin de lograr la precipitación isotérmica. El tratamiento térmico se realizó en un horno marca Thermolyne, modelo Furnace 4800 con un rango de temperatura de operación de 0 a 1200° C.

2.4. Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

Una vez realizados los ensayos de tracción, a las muestras fracturadas (una por cada condición) les fue realizada dos cortes a partir del punto de fractura, cada uno con una longitud aproximada de 10 milímetros para poder ser manipuladas con facilidad y analizadas en el microscopio (ver Figura 2).

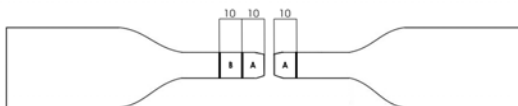


Figura 2: Cortes realizados a la probeta de tracción fracturada para el estudio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, dimensiones en mm.

Las muestras A (de la Figura 2) fueron empleadas para el estudio de la superficie de fractura en la microscopía electrónica de barrido, en tanto que las muestras B fueron destinadas para la caracterización de la microestructura del acero inoxidable dúplex SAF 2304. Para la evaluación microestructural se utilizó un microscopio óptico marca Unión modelo MC-86267, donde se observó la microestructura del material con aumentos entre 100 y 1000x de aumentos. La caracterización de las muestras (una por cada condición de estudio) se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi operado a 18 Kv, con un microanalizador de energía dispersiva de rayos X (EDX).

2.5. Dureza y microdureza.

La dureza fue medida con un durómetro tipo Rockwell C marca Buehler modelo Marcromet S100T con una carga de 150 kg, y un indentador de cono de diamante que forma un ángulo 120° entre sus caras. Se realizaron cinco (5) indentaciones por cada condición estudiada. Para evaluar la microdureza de fases se utilizó el microdurometro

marca Buehler modelo Indentamet 1100 con una carga de 10 g. aplicada por un tiempo 15 segundos y 5 indentaciones por fase y por condición.

3. Resultados y Discusión.

3.1. Resistencia Mecánica.

En la Figura 3 se observa que con la aplicación del tratamiento térmico de envejecimiento a 800° C, el esfuerzo máximo permaneció casi constante en el acero inoxidable dúplex SAF 2304. La condición envejecida a 300 minutos presentó un incremento de apenas el 2 % con respecto a la condición original, para alcanzar un valor de 693,7 MPa. En contra parte, el proceso de solubilización generó una disminución en el orden del 0,9 %. En la Figura 3 se evidencia una tendencia a la disminución -leve- en los valores correspondientes al esfuerzo de fluencia (σ_y) conforme se incrementó el tiempo de envejecimiento. La caída no superó el 13 % en la condición que permaneció más tiempo en el horno (300 minutos) para un valor de 445 MPa.

3.2. Ductilidad.

En la Figura 4 se observa el comportamiento de la ductilidad del material evaluada en términos del porcentaje de deformación ingenieril (% e) y reducción de área (%RA), muestra el comportamiento -prácticamente constante- del porcentaje de reducción de área del material y el alargamiento frente al incremento del tiempo de envejecimiento para el acero inoxidable SAF 2304. Las condiciones solubilizada, y envejecidas a 100, 200 y 300 minutos mostraron un ligero incremento en la deformación de ingeniería de hasta 10 %, lo cual corresponde con el aumento de la deformación. Pese a este comportamiento en la ductilidad del material, los porcentajes de reducción de área disminuyeron de manera leve, lo cual se debe a la fragilización del material por efecto del tratamiento térmico del envejecimiento que debe generar la precipitación de fases secundarias.

3.3. Tenacidad.

La Figura 5 muestra el comportamiento de la Tenacidad del material correspondiente a cada una

de las condiciones estudiadas. En la condición solubilizada, la energía absorbida hasta rotura del acero inoxidable dúplex permanece prácticamente constante con respecto a la condición original –disminución del 2%– y en la medida que el tiempo de envejecimiento aumentó, el material experimentó un incremento significativo del orden del 30 % con respecto a la condición original, para alcanzar 458,6 J absorbidos por el material durante la deformación. Dicho comportamiento puede sustentarse en la adición de nitrógeno como elemento aleante, ya que este contribuye a aumentar la resistencia de la austenita por el mecanismo de solución sólida intersticial, incrementando por lo tanto la resistencia del acero sin afectar a su tenacidad, Charles [10]. Es significativo el incremento en tenacidad manifestado por el acero como resultado del tratamiento térmico de envejecimiento a 800° C.

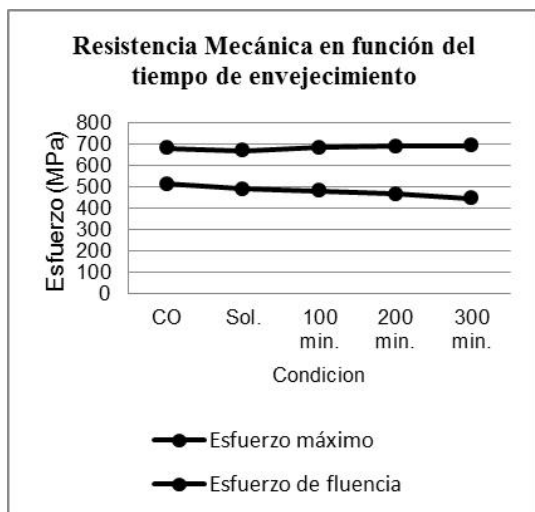


Figura 3: Resistencia Mecánica del Acero SAF 2304 solubilizado a 1100° C por 90 min y Envejecido a 800° C por tiempos de 100, 200 y 300 min.

3.4. Dureza y Microdureza.

La Figura 6 muestra el comportamiento de la dureza Rockwell frente al tratamiento térmico de envejecimiento y la incidencia del tiempo de permanencia en el horno a 800° C, el comportamiento general de la dureza HRC es el de incrementar a medida que se incrementa el tiempo de permanencia provocando un endurecimiento superficial del material. Por otra parte la condición solubilizada

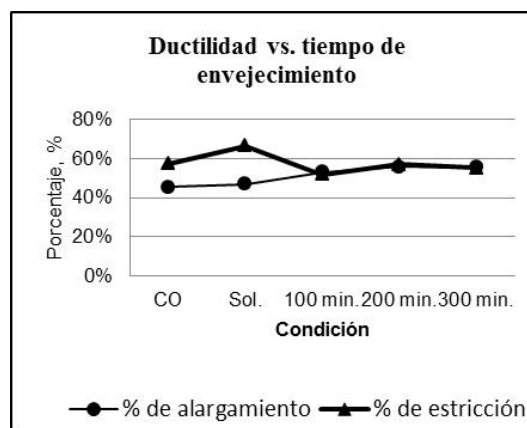


Figura 4: Ductilidad del Acero SAF 2304 solubilizado a 1100° C por 90 min y Envejecido a 800° C por tiempos de 100, 200 y 300 min.

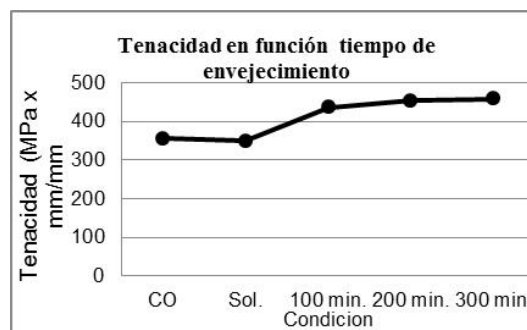


Figura 5: Tenacidad del acero SAF 2304 solubilizado a 1100° C por 90 min y Envejecido a 800° C por tiempos de: 100, 200 y 300 min [11].

se mantuvo prácticamente constante, con un leve incremento de 3,69 % para un valor de 23,86 HRC, mientras que la condición envejecida durante 100 minutos aumentó 21,69 % (21,73 HRC) respecto a la condición original. Las condiciones envejecidas durante 200 y 300 minutos experimentaron un incremento similar a la condición envejecida por 100 minutos, en el orden del 21-22 %. El incremento en la dureza HRC se sustenta en los elevados porcentajes de carbono encontrados en la composición de las distintas fases estudiadas. El acero inoxidable dúplex SAF 2304 sometido a envejecimiento experimentó un proceso de carburización por residuos presentes en el horno donde fue realizado el tratamiento térmico, de manera que fueron incorporados a la superficie del material y en consecuencia esta sufrió un endurecimiento superficial.

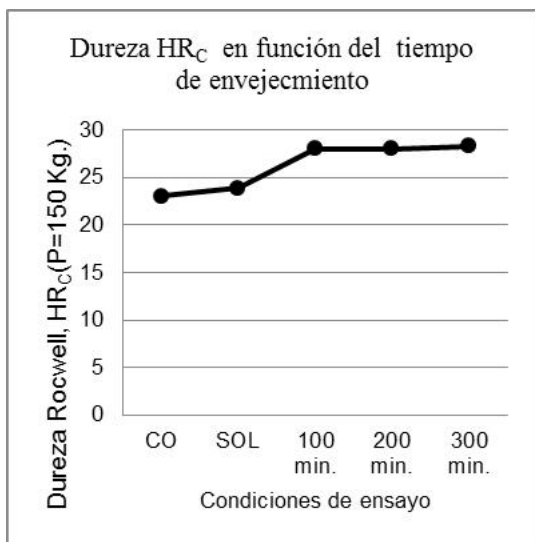


Figura 6: Dureza Rockwell C (carga de 150 kg) para cada una de las condiciones de estudio [11].

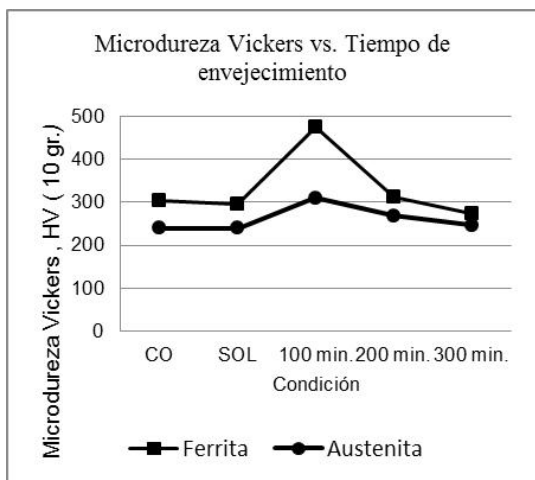


Figura 7: Microdureza Vickers (carga 10 gr.) en función de las condiciones estudiadas, para ambas fases [11].

La Figura 7 se muestra el comportamiento de la microdureza Vickers en cada fase, conforme aumentó el tiempo de envejecimiento del material, la microdureza de las fases ferrita y austenita se mantiene prácticamente constante, con variaciones menores al 10 %, con excepción de la condición envejecida por 100 minutos, donde se presume que la ferrita se descompone dando lugar a la formación de fases secundarias lo cual será evaluado a continuación.

3.5. Microestructura.

A continuación se evaluarán las características observadas en la microestructura por microscopía

electrónica de barrido en las muestras de tracción ensayadas. La Figura 8 muestra el espectro EDX de las dos fases primarias presentes en la microestructura del acero inoxidable dúplex SAF 2304 en condición original. La composición química de la condición original (CO) se observa en la Tabla 2 y permite identificar las fases, basados en el contenido de Cromo y Níquel. El porcentaje en peso de Cromo es superior en la fase ferrita (21,39 %) que en la austenita (19,40 %), mientras que la austenita es más rica en Níquel (6,72 %) que la ferrita (6,02 %), se identifican las fases presentes en el acero inoxidable dúplex: fase oscura austenita (γ) y fase clara ferrita (α).

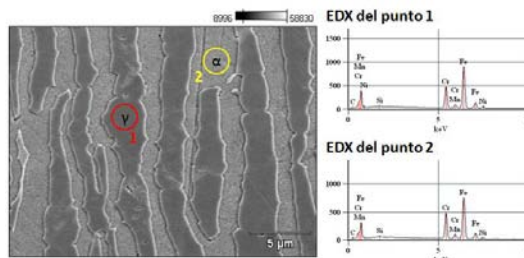


Figura 8: Espectro EDX de las fases presentes en la condición original a 2000X [11].

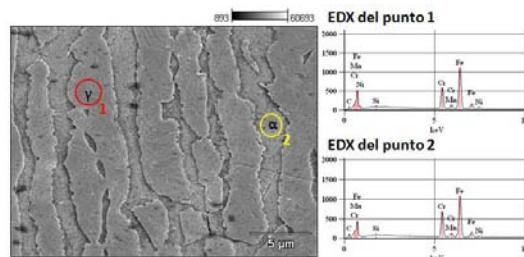


Figura 9: Espectro EDX de las fases presentes en la condición envejecida a 800° C durante 100 minutos (2000X) [11].

La Figura 9 muestra las fases ferrita y austenita, presentes en la condición envejecida a 800° C durante 100 minutos. Estas pueden diferenciarse por el alto contenido de Níquel en la austenita (7,87 %) y el alto contenido de cromo en la ferrita (21,59 %). En la Figura 9 pueden apreciarse pequeñas zonas de color blanco y negro que aparecen en las interfaces austenita/ferrita, un análisis EDX detallado se observa en los puntos 1 y 2 de la Figura 10 que muestran tener una

composición similar, rica en Cromo y Molibdeno, lo cual correspondería con las características de la fase sigma σ . Estas zonas no superan el 5 % de las fases presentes en el material.

Resulta importante destacar que la fase sigma posee concentraciones de Cromo y Molibdeno superiores a la de la fase ferrita, lo cual se corresponde con las composiciones mostradas en la Tabla 2 para la condición envejecida a 800° C durante 100 minutos. Según Nilsson [1] la fase sigma se forma en el rango de temperaturas comprendido entre 650° C y 1000° C, presentando alrededor de 900° C la mayor velocidad de precipitación, además es uno de los compuestos intermetálicos más típicos de los aceros inoxidables dúplex y destaca por su efecto particularmente perjudicial sobre las propiedades mecánicas de estas aleaciones, como la tenacidad y la resistencia a la corrosión.

Por otra parte la nucleación de la fase σ se inicia preferentemente en las interfases austenita - ferrita y en los límites de grano de la ferrita (Figura 10) lo cual se evidencia en la condición envejecida a 800° C durante 100 minutos mostrada en la Figura 9, la formación de fase σ se ve favorecida al aumentar el contenido de cromo, molibdeno, silicio y manganeso. Por otra parte el Níquel induce la formación de austenita, por lo que hace que el resto de elementos promotores de fase σ tiendan a concentrarse en la ferrita.

La identificación de las fases primarias presentes en la condición envejecida durante 300 minutos es mostrada en la Figura 11. La Tabla 2 muestra la composición química de las fases, donde se diferencia la ferrita por su contenido de Cromo (23,02 %) superior a la austenita (19,88 %) y su bajo contenido de Níquel (3,70 %) con respecto a la austenita (6,58 %).

En las probetas con mayor tiempo de envejecimiento a 800° C (300 minutos) no fueron visualizados posibles precipitados, en porcentajes apreciables, como fase sigma, fase Chi o austenita secundaria. Sin embargo, fue analizada por EDX la composición de algunos puntos, siendo descartados como fases secundarias precipitadas, en la Tabla 2 se muestra la composición en peso de la condición envejecida durante 300 minutos para las

fases austenita y ferrita identificadas.

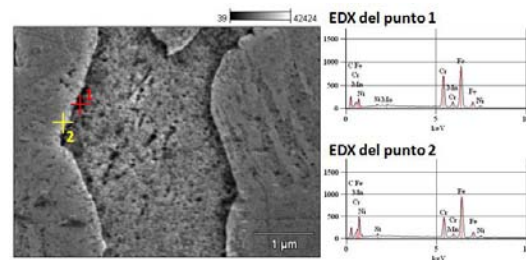


Figura 10: Espectro EDX de la fase sigma presente en la condición envejecida a 800° C durante 100 minutos (10.000X) [11].

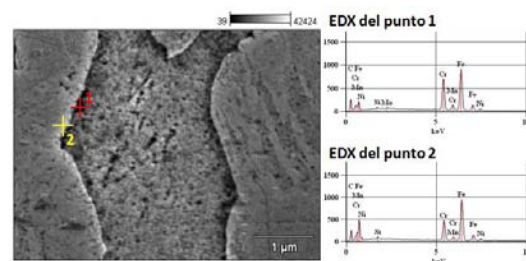


Figura 11: Espectro EDX de las fases presentes en la condición envejecida a 800° C durante 300 minutos (2000X) [11].

La Tabla 2 que muestra el resumen de la composición química de cada una de las fases y puntos identificados para las condiciones investigadas puede observarse los elevados niveles de carbono presentes en todas las fases, los cuales son superiores al 8 %, esto es debido a los altos aumentos utilizados en MEB (10.000X en la condición envejecida a 800° C durante 300 minutos y 2000X para el restante de las condiciones). Para la condición envejecida a 100 min, se evidencia la presencia de fase sigma basados en el análisis por EDX por la cantidad de Cr (22,61 %), Ni (2,55 %) y Mo (0,76 %) los cuales son los elementos que determinan la presencia de fase sigma, es importante resaltar que solo en esta condición se observa la presencia de Mo. De acuerdo con los estudios realizados por Pohl *et al.* [3], Calliari *et al.* [4], López *et al.* [5] Sáenz *et al.* [6], Sáenz [12], Mejias *et al.* [13], la ferrita se descompone dando lugar a la formación de fases secundarias como la fase Chi (χ), austenita secundaria o fase sigma (σ), lo

cual incrementa la microdureza de la ferrita con respecto a la austenita. La aparición de pequeños precipitados de fase sigma (σ) identificados en la condición envejecida por 100 minutos y el incremento importante de dureza de 56,1% en la fase ferrita y del 29,1% en la fase austenita corroboran la presencia de fase sigma en la condición experimental antes señalada.

3.6. Evaluación de las superficies de fractura de las muestras de tracción por Microscopía Electrónica de Barrido, MEB.

En la Figura 12 se puede observar la superficie de fractura de cada una de las condiciones observadas por MEB. Para la condición original (Figura 12a) se observa una superficie de fractura formada por cavidades o “dimples” o sea mecanismo de fractura coalescencia de cavidades típico de una fractura dúctil. La Figura 12b muestra la condición solubilizada manifiesta fractura mixta: formada por cavidades y facetas de clivaje. Para las condiciones envejecidas a 800° C por 100, 200 y 300 minutos respectivamente, en las Figuras 12c, 12d y 12e, se observa claramente una superficie de fractura formada por facetas de clivaje, o sea un mecanismo de fractura frágil, es evidente la fragilización del acero dúplex producto del envejecimiento, incrementando las facetas de clivaje a medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento del acero.

Un análisis más detallado se observa en la Figura 13 la superficie de fractura de la muestra solubilizada compuesta de hoyuelos y donde se observan los dos puntos seleccionados 1 y 2 donde se realizó el análisis EDX obteniendo partículas en el punto 1 de Fe-Cr y en el punto 2 de Fe-C-Cr.

En la Figura 14 se muestra la superficie de fractura para la condición envejecida a 800° C por 100 min., se observan facetas de clivaje y se detalla un análisis por EDX de dos posibles precipitados indicado con los puntos 1 y 2 y compuestos por Fe-Cr y Fe-C-Cr respectivamente.

4. Conclusiones.

El acero inoxidable dúplex SAF 2304 presenta una estructura bifásica de austenita (γ) y ferrita

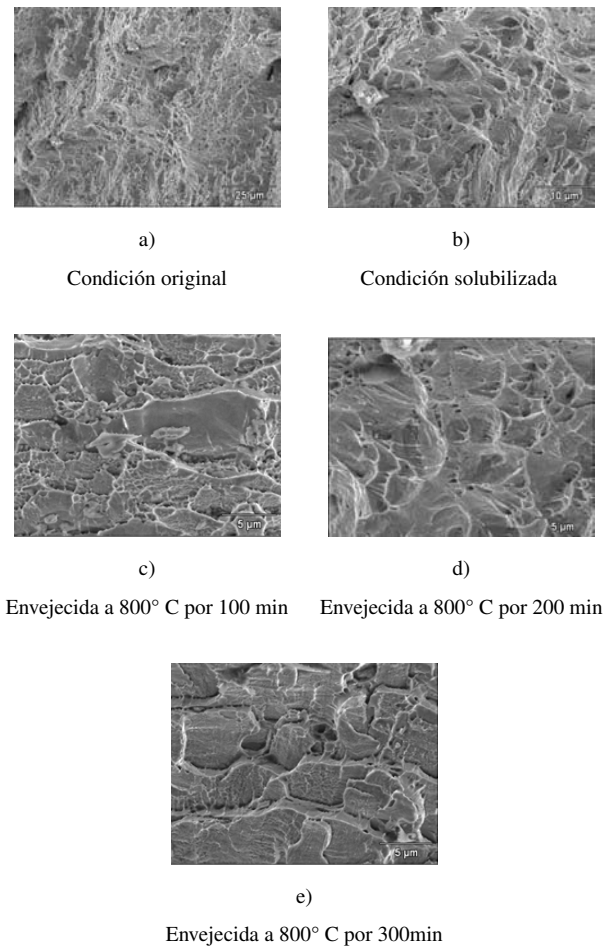


Figura 12: Superficies de fractura del acero inoxidable SAF 2304 [11] (2000X).

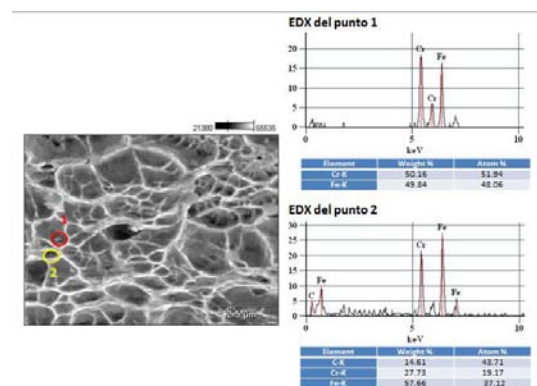


Figura 13: Espectro EDX y composición química de la superficie de fractura de la muestra de tracción solubilizada (5000X) [11].

(α) para las todas las condiciones, con excepción de la condición envejecida a 800° C durante 100 minutos, la cual mostró una estructura bifásica de austenita (γ) y ferrita (α) con pequeños

Tabla 2: Resumen de Composición química (% en peso) de las fases identificadas en cada una de las condiciones investigadas.

Condición	Fases y puntos	C (%)	Si (%)	Mo (%)	Cr (%)	Fe (%)	Ni (%)	Mn (%)
CO (2.000X)	Austenita	9,45	0,66	-	19,40	63,45	6,72	0,32
	Ferrita	10,12	0,77	-	21,39	60,72	6,02	0,99
SOL. (2.000X)	Austenita	10,59	0,89	-	18,42	61,57	7,66	0,86
	Ferrita	10,77	0,83	-	21,51	60,47	5,97	0,45
100 min. (10.000X)	Austenita	12,74	0,81	-	17,91	60,23	7,87	0,45
	Ferrita	13,47	0,97	-	21,59	57,39	5,76	0,83
	Punto 1 Sigma	26,49	0,46	0,76	22,61	46,59	2,55	0,53
	Punto 2 Sigma	13,40	0,36	0,71	23,51	58,78	1,45	1,18
200 min. (2.000X)	Austenita	8,74	0,85	-	19,27	62,23	8,13	0,78
	Ferrita	10,01	0,82	-	22,73	60,54	4,87	0,62
300 min. (2.000X)	Austenita	8,92	0,61	-	19,88	63,07	6,58	0,93
	Ferrita	9,76	0,72	-	23,02	61,79	3,70	1,00

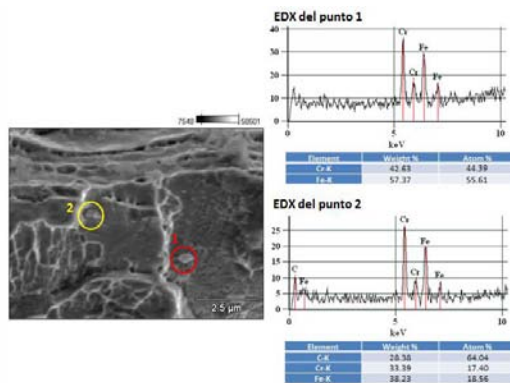


Figura 14: Espectro EDX y composición química de la superficie de fractura de la muestra de tracción envejecida a 800° C por 100 minutos (5000X) [11].

precipitados de la fase secundaria sigma (σ) en las interfaces austenita/ferrita.

Se determinó que el esfuerzo de fluencia registró una caída máxima de 13 % para la condición envejecida durante 300 minutos, mientras que la resistencia máxima se mantuvo prácticamente constante con una variación máxima del 2 %.

Se observó un incremento en la ductilidad del material con al aumento del tiempo de envejecimiento con respecto a la condición original. El porcentaje de deformación de ingeniería (% e) experimentó un incremento entre el 2 % y 10 % mientras que el porcentaje de reducción de área (%RA) en la zona de fractura mostró una ligera disminución entre el 2 % y 6 %, debido al

endurecimiento superficial atribuible al proceso de carburización sufrido durante el tratamiento térmico.

La tenacidad del material mostró un aumento conforme se incrementó la permanencia en el horno durante el tratamiento térmico de envejecimiento. La condición envejecida durante 300 minutos aumentó su tenacidad en 103 J (29 %) respecto a la condición original.

La microdureza de las fases ferrita (α) y austenita (γ), con excepción de la condición envejecida a 100 minutos, se mantuvo prácticamente constante con una variación máxima del 12 %. La condición envejecida a 800° C durante 100 minutos presentó un incremento en la microdureza de la fase ferrita del 56,2 % mientras que la austenita mostró un aumento menor (29,1 %) producto de la formación de la fase secundaria sigma (σ) en el borde de austenita/ferrita.

En las superficies de fractura de las muestras de tracción, se observó que para la condición original el mecanismo de fractura es dúctil por coalescencia de cavidades, para la condición solubilizada el mecanismo de fractura es mixto formados por cavidades y facetas de clivaje. Para las condiciones de envejecimiento a 800° C el acero presenta mecanismo de fractura frágil formado por facetas de clivaje, además se observa que a medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento se incrementan las facetas de

clivaje, evidenciando la fragilización del material.

Referencias

- [1] J. Nilsson. Super duplex stainless steels. *Materials science and technology*, 8(8):685–700, 1992.
- [2] S. Ghosh and S. Mondal. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 59(12):1776–1783, 2008.
- [3] M. Pohl, O. Storz and T. Glogowski. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials characterization*, 58(1):65–71, 2007.
- [4] I. Calliari, M. Zanesco and E. Ramous. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel saf 2205. *Journal of Materials Science*, 41(22):7643–7649, 2006.
- [5] N. López, M. Cid and M. Puiggali. Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 41(8):1615–1631, 1999.
- [6] L. Sáenz, O. Hilders, R. Hergueta y R. Zabala. Estudio del acero inoxidable dúplex saf 2507 sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento a una temperatura de 850 °C por tiempos entre 1 hora y 48 horas. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V.*, 22(3):21–30, 2007.
- [7] H. Sieurin and R. Sandström. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering: A*, 444(1):271–276, 2007.
- [8] A. Gregori and J. Nilsson. Decomposition of ferrite in commercial superduplex stainless steel weld metals; microstructural transformations above 700° C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(4):1009–1018, 2002.
- [9] ASTM. ASTM A370-07, standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products, 2007.
- [10] J. Charles. Super duplex stainless steels: structure and properties. In *Duplex Stainless Steels'91*, volume 1, pages 151–168, 1991.
- [11] M. Rodríguez and O. Muscarneri. Estudio del comportamiento mecánico de un acero inoxidable dúplex SAF 2304 sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento. Trabajo especial de grado, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela, 2014.
- [12] L. Sáenz. Naturaleza fractal de la deformación plástica de un acero inoxidable dúplex envejecido. *Revista Universidad y Sociedad*, 6(1):7–20, 2011.
- [13] A. Mejías, J. Arruti, J. Cepeda y L. Sáenz. Influencia del tratamiento térmico de envejecimiento sobre las propiedades mecánicas y la microestructura de un acero inoxidable duplex 2507. *Revista Ingeniería UC*, 17(3):28–39, 2010.

Degradation a mixture of ortho and para-nitrophenol by heterogeneous photo-Fenton with $MgFeAl$ -mixed oxide as catalyst.

Katiuska Ramos^{*,a}, Beliesky Sarrin^b, Ygmar Jiménez^b

^aCentro de Investigación y Extensión en Ambiente, Biología y Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Venezuela.

^bUniversidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACyT), Departamento de Química, Valencia, Venezuela.

Abstract.-

The degradation of a mixture of *o* and *p* nitrophenol (Chemical Oxygen Demand, COD: 5400mg O_2/L) by solar photo-Fenton with a $MgFeAl$ mixed oxide was investigated. An experimental design methodology was used in order to study the effects of two operating variables, hydrogen peroxide concentration and catalyst concentration, over COD. The proposed model gave a good correlation of the experimental data ($R^2 = 0,94$ y $R^2_{adj} = 0,85$). The best variable values were 75g/L (hydrogen peroxide concentration) and 2g/L (catalyst concentration). The degradation of a mixture of *o* and *p* nitrophenol was monitored after photo-Fenton treatment and indicated the formation of substances which were biodegradable.

Keywords: nitrophenol; Fenton; mixed oxide $MgFeAl$; sunlight.

Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de $MgFeAl$ como catalizador.

Resumen.-

Se investigó la degradación de una mezcla de *o* y *p*-nitrofenol (Demanda química de Oxígeno, DQO: 5400mg O_2/L) por foto-Fenton solar usando un óxido mixto de $MgFeAl$. Se utilizó una metodología de diseño experimental para estudiar los efectos de dos variables operativas, la concentración de peróxido de hidrógeno y la concentración de catalizador sobre la DQO. El modelo propuesto tuvo una buena correlación con los datos experimentales ($R^2 = 0,94$ y $R^2_{ajustado} = 0,85$). Se encontró que los mejores valores de las variables fueron 75g/L (concentración de peróxido de hidrógeno) y 2g/L (concentración de catalizador) obteniendo un porcentaje de remoción de DQO de 54%. La degradación de *o* y *p*-nitrofenol fue monitoreada después del tratamiento foto-Fenton e indicó la formación de sustancias biodegradables.

Palabras clave: nitrofenol; Fenton; óxido mixto $MgFeAl$; luz solar.

Recibido: Febrero 2015

Aceptado: Julio 2015

1. Introducción.

El orto, meta y para-nitrofenol son compuestos contaminantes muy comunes en la industria y pueden afectar severamente al ecosistema acuático por su elevada toxicidad. Su biodegradabilidad, si bien es posible, es lenta. El nitrofenol ha sido listado por la EPA como un contaminante prioritario debido a su toxicidad y efectos mutagénicos

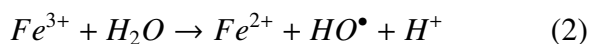
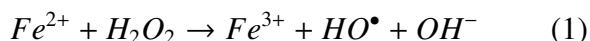
*Autor para correspondencia

Correo-e: kramos@uc.edu.ve (Katiuska Ramos)

y cancerígenos. El efecto aceptor de electrones del grupo nitro en el anillo aromático del 4-nitrofenol aumenta su estabilidad para resistir la oxidación química y biológica, sin embargo, la degradación anaeróbica del 4-nitrofenol puede producir aminas aromáticas las cuales no pueden ser consideradas como un producto final ambientalmente seguro. Debido a su estabilidad y alta solubilidad (11,6g/L, 20°C), el 4-nitrofenol puede persistir durante largos periodos de tiempo en el suelo y en las aguas subterráneas y plantear un riesgo ambiental significativo [1].

El vertido al medio ambiente de este tipo de contaminantes, ha obligado a profundizar en estudios sobre su degradación. Para superar los inconvenientes generados con la aplicación de tratamientos convencionales, diferentes técnicas de oxidación química han surgido, entre ellas las llamadas Tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada (POA).

Los POA operan a temperatura ambiente y presión atmosférica con generación de radicales, principalmente OH^\bullet , cuyo alto poder oxidante permite la progresiva degradación de la materia orgánica. Entre los POA se encuentra el proceso foto-Fenton en el que la generación de radicales OH^\bullet tiene lugar a partir de la descomposición de H_2O_2 catalizada por una sal de hierro en presencia de luz UV, de acuerdo a las reacciones indicadas en las ecuaciones (1) y (2) [2].



Goi y Trapido [3] compararon varios POA para degradar nitrofenoles y concluyeron que el reactivo de Fenton fue el método más activo y menos costoso para la degradación de nitrofenol y la solución resultante tratada por el reactivo de Fenton no fue tóxica. Así mismo, Ramos *et al.* [4], en un trabajo realizado con desechos de laboratorios provenientes de la práctica "Síntesis de nitrofenol con una alta concentración de fenol total (1700ppm), demostraron que entre diferentes oxidantes tanto convencionales como avanzados, la mejor alternativa de degradación fue el proceso foto-Fenton.

Adicionalmente, los procesos foto-Fenton están recibiendo cada vez mayor atención debido a la utilización de luz solar como fuente de irradiación. Usar irradiación solar para este tipo de tratamientos, ofrece un bajo costo y una fuente de energía respetuosa con el ambiente [5, 6, 7]. El aprovechamiento de la luz solar para este tipo de procesos en Venezuela es conveniente, ya que por su potencial de energía solar de 5,1 kWh/m² (promedio nacional) se puede catalogar como excelente fuente de energía aprovechable según estándares internacionales en esta materia [8].

Por otra parte, al igual que en otros procesos catalíticos, en los procesos foto-Fenton se ha planteado la alternativa de utilizar el catalizador inmovilizado sobre sólidos, lo que facilita su recuperación y reutilización. Es así que han surgido los procesos foto-Fenton heterogéneos en los que se ha estudiado el uso de distintos materiales sólidos como soporte de compuestos de hierro: arcillas, silicas y zeolitas, resinas, entre otros [1]. Otra forma de mantener el hierro incorporado a un catalizador sólido es mediante la formación de óxidos mixtos provenientes de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) también conocidos como materiales tipo hidrotalcitas o arcillas aniónicas. Los HDL son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar de fórmula general $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}mH_2O$, donde M^{2+} es un catión divalente, M^{3+} es un catión trivalente [9], A^{n-} es un anión, m es el número de moléculas de agua en la intercapa [10]. Los trabajos reportados sobre el uso de HDL y/o sus óxidos mixtos para la remoción de nitrofenoles, se limita a estudios sobre óxidos de *MgAl* [11, 12].

En esta investigación se evaluó el proceso de degradación de una mezcla de o y p-nitrofenol con alta DQO, semejante a la que presentan muestras reales de desechos de laboratorios que han sido estudiadas [4], mediante Foto-Fenton solar usando como catalizador un óxido mixto proveniente de un HDL de *MgFeAl*. Para llevar a cabo dicha investigación, se usó un diseño estadístico de experimentos para estudiar la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de catalizador. El Diseño Estadístico de Experimentos (DEE)

proporciona el marco matemático para cambiar todos los factores simultáneamente, y obtener la información buscada con la máxima eficiencia, es decir, se lleva a cabo un número limitado de experimentos [13] ya que el enfoque tradicional de mover un factor a la vez es costoso en el sentido de tiempo y reactivos, y no es tan eficiente [14].

2. Metodología.

2.1. Materiales.

Todos los reactivos fueron usados tal como los provee el fabricante. H_2O_2 (Sigma Aldrich 34,6 – 36,5 %), $NaOH$ (Riedel de Haën 99 %), Ácido Sulfúrico (Merck, 98 %) o-Nitrofenol (Himedia 99,9 %), p-nitrofenol (Himedia 98,0 %). Para llevar a cabo los experimentos de degradación se utilizó como catalizador un óxido mixto proveniente de la calcinación de un Hidróxido Doble Laminar (HDL) de $MgFeAl$. Los detalles del proceso de obtención del óxido y su respectiva caracterización se encuentra en reportado en el trabajo de Ramos et al. [15].

2.2. Diseño de experimentos.

Como diseño de experimentos se aplicó un diseño factorial donde se fijaron 3 niveles para cada factor (3^2) para evaluar la degradación de la mezcla de nitrofenoles en término de la disminución de DQO, como una medida de la disminución de compuestos susceptibles a ser oxidados. Las variables independientes seleccionadas fueron los parámetros de la reacción: concentración de H_2O_2 y concentración de catalizador. Los valores de las variables independientes se codificaron como -1, 0 y +1 para los niveles bajo, medio y alto, respectivamente y corresponden a 50, 75 y 100 g/L de H_2O_2 y 2, 3,5 y 5 g/L de catalizador. La selección del rango de concentraciones de peróxido de hidrógeno se realizó en base a la DQO de la mezcla de nitrofenol (5400 mg de O_2/L) y a experimentos preliminares. Los experimentos fueron realizados en días distintos y de forma aleatoria para minimizar el efecto de factores no controlados. El análisis de los datos y la determinación de los modelos empíricos se llevó a cabo usando un programa estadístico. La

validación estadística se determinó por el ANOVA en un nivel de confianza del 95 %.

2.3. Pruebas catalíticas.

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor de vidrio de tres bocas (KIMAX, vidrio de borosilicato) de 250mL de capacidad. En una de las bocas se conectó un refrigerante para el control de volátiles, en otra boca un medidor de pH y en la tercera boca una conexión para 2 embudos de adición (adición del H_2SO_4 , $NaOH$ y H_2O_2). Este sistema se colocó sobre una plancha con agitación magnética, con exposición al sol entre las 10:30 am y 12:30 pm, en días soleados en los jardines del edificio de Química de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Bárbula, Venezuela (67°56', 10°10', 430msnm) entre los meses de mayo a julio de 2013. Todos los experimentos se llevaron a cabo en días soleados y relativamente despejados. La radiación solar promedio fue de $236 \pm 30 W/m^2$, determinada mediante la ecuación (3) [16]:

$$R_s = k_{R_s} \sqrt{T_{máx} - T_{min}} \quad (3)$$

Donde R_s es la cantidad de radiación que llega a un plano horizontal en la superficie terrestre, R_a la radiación solar recibida en la parte superior de la atmósfera terrestre sobre una superficie horizontal y viene expresada en MJ/m^2 día, cuyo valor depende del mes del año y la latitud del lugar, $T_{máx}$ y T_{min} son las temperaturas máximas y mínimas registradas durante el día, datos obtenidos de una estación meteorológica cercana al sitio de los experimentos, y k_{R_s} es un coeficiente de ajuste (0,19).

Se colocaron 50mL de la mezcla de o y p-nitrofenol (DQO de 5400 mg de O_2/L) y se dispersó el catalizador sólido en el líquido. Seguidamente se procedió a ajustar el pH del medio de reacción entre 4 y 5 con ácido sulfúrico diluido, ya que el pH que se obtiene al mezclar el nitrofenol con el catalizador es 8 y estudios previos con este catalizador demostraron que no es efectivo en el proceso de degradación a pH superiores a 5 [15]. Seguidamente se procedió a realizar las dosificaciones del peróxido de

hidrógeno siguiendo el esquema de Yamal et al. [17]. La adición se realizó en tres partes: al inicio de la reacción (tiempo cero), a los 30 minutos de reacción tras la primera dosificación y a los 60 minutos de iniciado el proceso de degradación. Durante el proceso de degradación de la mezcla de nitrofenoles se debió adicionar hidróxido de sodio diluido, con la finalidad de mantener el pH del medio mayor a 3. Una vez realizada la última dosificación del oxidante, el sistema se mantuvo bajo agitación por un lapso de 60 minutos, para un tiempo total de 2 horas de exposición solar. Finalizado el tratamiento se procedió a medir el volumen final de muestra, para posteriormente realizar el proceso de filtrado. A esta última solución se le realizó el análisis de DQO para determinar la eficiencia de las condiciones de operación establecidas en cada uno de los experimentos realizados.

2.4. Caracterización de las muestras tratadas.

Como variable respuesta se empleó la Demanda Química de Oxígeno, (DQO) obtenida por la digestión en dicromato de potasio y ácido sulfúrico. La solución resultante fue incubada por 120 minutos a 150°C, en un reactor para DQO Modelo 45600- Hach-company, (USA). La DQO fue determinada colorimétricamente usando un espectrofotómetro DR/2010 (Hach Company, Usa). Para realizar el cálculo de la DQO, se debió considerar la dilución de la muestra, así como una corrección debida a los diferentes volúmenes de muestra que se obtienen para cada experimento en particular (ecuación (4)):

$$DQO = \frac{DQO_{diluida} \cdot Factor_{dilución} \cdot V_f}{50} \quad (4)$$

Donde V_f es el volumen final de muestra y 50 es el volumen de mezcla de nitrofenoles (corrección de volumen).

La determinación de Fe se realizó por la técnica de absorción atómica a la llama, en un equipo GBC Avanta 932 A. Adicionalmente para la mejor condición experimental se identificaron los principales productos de degradación por HPLC usando un cromatógrafo líquido modular de la Waters con detector UV (2485), columna cromatográfica

analítica de fase reversa C_{18} : (200mm, 4,6mm; 5µm de RESTEK). La fase móvil fue agua:metanol (60:40) ligeramente acidificada (pH 5, con H_3PO_4) con el detector operando a 220nm, un flujo de 0,5mL/min y un volumen de inyección de 15µL.

3. Discusión de resultados.

Los resultados del estudio del diseño factorial se muestran en la Tabla 1.

Al observar los valores de DQO, resalta el hecho de obtener para la mayoría de los experimentos, valores de DQO mayores a la DQO inicial de la mezcla de nitrofenoles (5400mg O_2/L). Esto puede ser explicado debido a que al inicio de la reacción entre los radicales oxhidrilos y el nitrofenol se dan un conjunto de reacciones de polimerización en la que dos o más radicales fenoxi se acoplan, dando lugar a la formación de otros intermediarios más complejos, los que pueden ser moléculas con hasta dos anillos aromáticos unidos entre sí [18], lo que hace que generen una mayor demanda de oxidante y por tanto dan lugar a una mayor DQO. Esto implica que se inicia el proceso, pero en algunos casos sólo llega hasta la formación de dichos intermediarios, sin continuar con el proceso de degradación hasta compuestos más oxidados.

Para el estudio del diseño, se realizó el análisis de varianza para la DQO, tal como se observa en la Tabla 2; en donde la evaluación del efecto de los factores estudiados sobre la variable respuesta señala un valor-p menor a 0,05 para las interacciones peróxido-peróxido y peróxido-catalizador, lo que indica el efecto significativo que ejercen dichas interacciones sobre la DQO.

El modelo propuesto tuvo una buena correlación con los datos experimentales ($R^2 = 0,94$ y $R^2_{ajustado} = 0,85$).

En la Figura 1, se presenta el diagrama de Pareto, el cual demuestra de manera estandarizada la influencia en la respuesta ante cambios en las variables. Se observa que la influencia mas significativa sobre la DQO está condicionada por la interacción peróxido-peróxido, seguida por la interacción peróxido-catalizador.

Tabla 1: Diseño factorial 3² de los experimentos para la degradación de mezcla de o y p-nitrofenol con H₂O₂, MgFeAl y exposición solar.

Nº experimento	Concentración de H ₂ O ₂ (g/L)	Concentración de Catalizador (g/L)	DQO (mgO ₂ /L)	Fe lixiviado %	pH ^a
1	100 (+1)	5 (+1)	28564	3	3,1
2	100 (+1)	3,5 (0)	26460	6	2,9
3	100 (+1)	2 (-1)	7632	11	3,2
4	75 (0)	5 (+1)	1368	7	3,2
5	75 (0)	3,5 (0)	2574	17	2,9
6	75 (0)	2 (-1)	2457	7	3,1
7	50 (-1)	5 (+1)	7986	18	3,2
8	50 (-1)	3,5 (0)	11805	7	2,9
9	50 (-1)	2 (-1)	16900	8	2,9

pH^a mínimo registrado durante el proceso de degradación.

Tabla 2: Análisis de varianza de variables lineales, cuadráticas e interacciones para la degradación de o y p-nitrofenol con foto-Fenton solar heterogéneo.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración de peróxido	1,123 64 × 10 ⁸	1	1,123 64 × 10 ⁸	6,97	0,0776
B:Cantidad de catalizador	1,990 72 × 10 ⁷	1	1,990 72 × 10 ⁷	1,24	0,3474
AA	4,161 52 × 10 ⁸	1	4,161 52 × 10 ⁸	25,82	0,0147
AB	2,226 96 × 10 ⁸	1	2,226 96 × 10 ⁸	13,82	0,0339
BB	1,562 59 × 10 ⁷	1	1,562 59 × 10 ⁷	0,97	0,3974
Error total	4,834 64 × 10 ⁷	3	1,611 55 × 10 ⁷		
Total (corr.)	8,350 91 × 10 ⁸	8			

R² = 94,21 .

R²_{ajustado} = 84,56 .

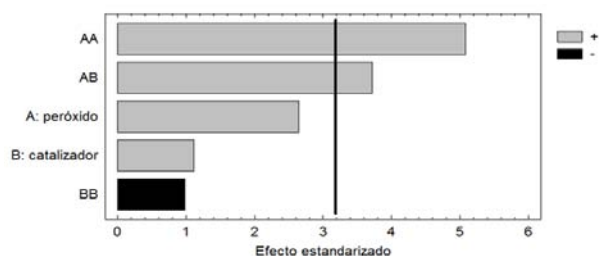


Figura 1: Diagrama de Pareto estandarizado para la DQO.

Como se observa en la Figura 2 de los efectos principales para la DQO, la concentración de peróxido presenta un comportamiento no lineal, comportamiento que es significativo ya que la interacción peróxido-peróxido es significativa. Como se evidencia en la figura, a medida que aumenta

la dosis del oxidante se genera una disminución en la DQO, sin embargo, existe un punto en que dicho aumento en la concentración de peróxido conlleva a un cambio en el comportamiento de la variable respuesta; la cual comienza a aumentar drásticamente.

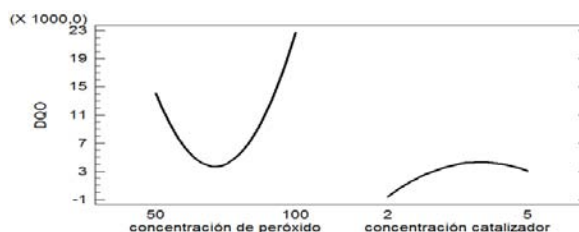
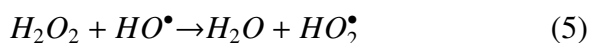


Figura 2: Gráfica de efectos principales para la DQO.

Estudios previos han sugerido que la descompo-

sición del peróxido de hidrógeno sobre óxidos de hierro tiene un mecanismo similar al mecanismo tradicional Haber-Weiss donde la degradación de los contaminantes orgánicos puede ser atribuida a la generación de los radicales hidroxilo [1]. El incremento de H_2O_2 al sistema genera más radicales HO^\bullet y así se incrementa la degradación del compuesto. Sin embargo un exceso de H_2O_2 puede consumir los radicales HO^\bullet , como se indica en la ecuación (5). Dicha reacción se considera indeseable dentro de los sistemas Fenton, ya que actúa como secuestrante de radicales HO^\bullet ($E_o = 2,87eV$) y genera especies con potenciales de oxidación menores (HO_2^\bullet , $E_o = 1,25eV$) [2]



En la Figura 3 se observa que existe una interacción entre las variables en estudio. De acuerdo a esto no se pueden sacar conclusiones basadas en los efectos principales de cada factor de forma aislada ya que como se observa, el efecto del incremento de la concentración de catalizador sobre la DQO es diferente dependiendo del nivel de la concentración de peróxido, es decir, que el efecto de un factor depende del otro factor. El valor positivo de la interacción (ver diagrama de Pareto, Figura 1) indica que la interacción es sinérgica, es decir, que el incremento combinado de los factores (dosis de catalizador y H_2O_2) aumenta la variable respuesta, en mayor proporción que si se aumentaran los factores de forma aislada.

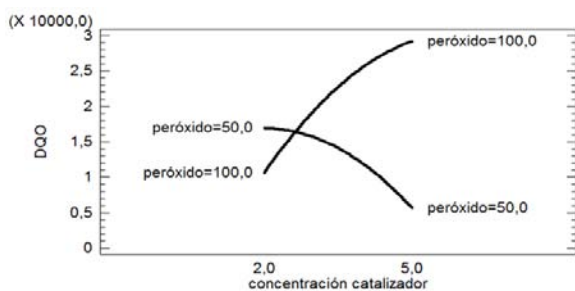


Figura 3: Gráfico de interacciones entre las variables para la DQO.

La ecuación (6) corresponde al modelo de regresión que describe el comportamiento de la variable respuesta, este modelo se obtuvo con los valores no codificados de la DQO en la

degradación de la mezcla de nitrofenoles, en la región experimental. Esto quiere decir que si se quiere estimar matemáticamente la degradación de la mezcla con este modelo, solamente se le deben alimentar los valores reales de las variables.

$$DQO = 153600 - 3985[H_2O_2] - 5012[cat] + 23[H_2O_2]^2 + 199[H_2O_2][cat] + 1242[cat]^2 \quad (6)$$

Mientras que la ecuación (7), corresponde al mismo modelo pero estimando la DQO a partir de los valores codificados de las variables.

$$DQO = 3996 + 4327[H_2O_2] + 1821[cat] + 14424[H_2O_2]^2 + 7461[H_2O_2][cat] - 2795[cat]^2 \quad (7)$$

De la ecuación (7) se puede observar la influencia de cada efecto y sus interacciones como valores estandarizados. Aquí se refleja lo observado anteriormente en el diagrama de Pareto, donde las interacciones (términos cuadráticos) tienen más incidencia que los efectos principales (términos lineales). A partir del modelo matemático se obtiene como mejor condición experimental 2g/L de catalizador y 77g/L de peróxido de hidrógeno, lo que coincide con lo observado en la superficie de respuesta (Figura 4), y además se observa que cuando la concentración de peróxido es la óptima la influencia de la concentración de catalizador sobre la DQO es muy poca.

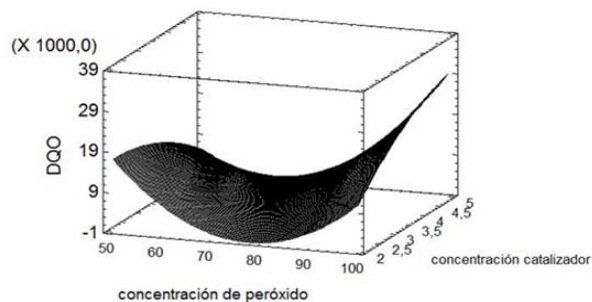


Figura 4: Gráfica de Superficie de Respuesta para la degradación de nitrofenol.

Las condiciones óptimas obtenidas son semejantes a las fijadas en el experimento N° 6, donde

Tabla 3: Relación H_2O_2 : DQO (mg/L) para algunos trabajos sobre degradación de nitrofenol por Fenton heterogéneo.

Catalizador	[nitrofenol] mg/L	DQO mg de O_2/L	$[H_2O_2]$ mM	$[H_2O_2]$ mg/L	Relación H_2O_2 : DQO mg/L	Referencia
Hierro nano cero valente	100	161	300	10200	63:1	[19]
Nano-magnetita (Fe_3O_4)	25	40	400	13600	340:1	[1]
Porphyrin/Fe-Loaded TiO_2 composites	20	32	4,9	167	5:1	[20]
Iron-enriched hybrid montmorillonite-alginate beads	10	16	4,4	150	9,4:1	[21]
Óxido mixto $MgFeAl$	2780	5400	2200	75000	14:1	Este trabajo

se obtuvo un valor de DQO de $2457mg O_2/L$, lo que representa un porcentaje de remoción del 54,5%. Así mismo se observa que para esta condición experimental el porcentaje de lixiviado de hierro es 7% (20ppm), lo que está por debajo de los parámetros permisibles de descarga a redes cloacales [22].

En este trabajo se obtuvo la relación óptima H_2O_2 :DQO de 14:1. En la Tabla 3 se muestran trabajos realizados con diferentes catalizadores para la degradación de nitrofenol y sus respectivas relaciones H_2O_2 :DQO, demostrando que las cantidades óptimas de peróxido dependen de la DQO de la muestra a ser tratada y del catalizador empleado.

3.1. Caracterización por HPLC para la mejor condición experimental.

La ruta de oxidación del nitrofenol cambia en función del tipo de proceso de oxidación avanzada aplicado, pero muchos de los compuestos intermedios identificados que aparecen en los diferentes casos son comunes. De acuerdo a estudios realizados una vez que se rompe el anillo aromático, aparecen los hidrocarburos ácidos y finalmente, los ácidos orgánicos de cadena más corta [1].

A fin de investigar los productos de degradación de la mezcla de nitrofenol, la solución fue analizada por HPLC. La identificación de los productos de degradación se llevó a cabo por comparación de los tiempos de retención de patrones de hidroquinona, ácido acético, fórmico y oxálico, con los tiempos de retención de la mezcla de nitrofenoles tratada. Los principales productos

de degradación obtenidos fueron el ácido fórmico (tr 6,34 min) y ácido oxálico (tr 7,58 min) [23]. De esta caracterización se pone en evidencia la efectividad del proceso de degradación seleccionado, ya que se logra la obtención de compuestos que son oxidables mediante procesos biológicos. Por esta razón, y para evitar la necesidad de prolongados tiempos de radiación, el proceso foto-Fenton es usado comúnmente como pre-tratamiento en combinación con procesos de tipo biológico.

4. Conclusiones.

En este trabajo se demostró que el óxido mixto $MgFeAl$ proveniente de un hidróxido doble laminar es eficiente en la degradación de una mezcla de orto y para nitrofenol, logrando obtener un porcentaje de remoción mayor a 54% para una solución de DQO de $5400mg O_2/L$ a un pH de 3; con una dosis de $2g/L$ de catalizador y una concentración de peróxido de hidrógeno de $75g/L$. Usando la herramienta de diseño de experimentos se determinó que existe una interacción significativa entre las variables estudiadas y que por tanto realizar estos experimentos moviendo un factor a la vez no daría la combinación adecuada de las variables para obtener la mejor condición experimental.

El análisis por HPLC, confirmó la degradación de los nitrofenoles a estructuras orgánicas más sencillas como son el ácido oxálico y fórmico, las cuales son biodegradables.

Agradecimientos.

Este trabajo fue subvencionado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Carabobo, según oficio número CDCH-AM-001-2014.

Referencias

- [1] Sheng-Peng Sun and Ann T. Lemley. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: process optimization, kinetics, and degradation pathways. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349(1):71–79, 2011.
- [2] J. J. Pignatello, E. Oliveros and A. MacKay. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1):1–84, 2006.
- [3] Anna Goi and Marina Trapido. Hydrogen peroxide photolysis, fenton reagent and photo-fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*, 46(6):913–922, 2002.
- [4] K. Ramos, J. Albuja y A. Armado. Alternativas de depuración de desechos tóxicos generados en un laboratorio químico de docencia. *Ingeniería y Sociedad UC*, 9(1):52–63, 2014.
- [5] Jian-Hui Sun, Sheng-Peng Sun, Mao-Hong Fan, Hui-Qin Guo, Yi-Fan Lee and Rui-Xia Sun. Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-fenton advanced oxidation process. *Journal of hazardous materials*, 153(1):187–193, 2008.
- [6] S. Silva, J. Vergara Sanchez, J. Moreno and R. Flores. Fe_{III} supported on ceria as effective catalyst for the heterogeneous photo-oxidation of basic orange 2 in aqueous solution with sunlight. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8):2010–2017, 2011.
- [7] Safi Asim B. Asif, Sher B. Khan and Abdullah M. Asiri. Efficient solar photocatalyst based on cobalt oxide/iron oxide composite nanofibers for the detoxification of organic pollutants. *Nanoscale Research Letters*, 9(1):510, 2014.
- [8] F. Posso, J. González, F. Guerra y H. Gómez. Estimación del potencial de energía solar en venezuela utilizando sistemas de información geográfica. *Revista Geográfica Venezolana*, 55(1):27–43, 2014.
- [9] D. Martínez y G. Carbajal. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en Química*, 7(1):87–99, 2012.
- [10] Tatjana J. Vulic, Andreas F. K. Reitzmann and Károly Lázár. Thermally activated iron containing layered double hydroxides as potential catalyst for n₂o abatement. *Chemical Engineering Journal*, 207-208:913–922, 2012.
- [11] D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna, M. A. Ulibarri, K. Draoui and C. Barriga. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science*, 50(3):292–298, 2010.
- [12] Shuangling Chen, Zhi Ping Xu, Qian Zhang, GQ Max Lu, Zheng Ping Hao and Shaomin Liu. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on mgal-mixed oxide derived from mgal-layered double hydroxide. *Separation and Purification Technology*, 67(2):194–200, 2009.
- [13] M. Pérez, M. Graells, L. del Valle, E. Centelles and H. Mansilla. Fenton and photo-fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring. *Catalysis Today*, 124(3):163–171, 2007.
- [14] Vasilios A Sakkas, Md Azharul Islam, Constantine Stalikas and Triantafyllos A. Albanis. Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the congo red degradation. *Journal of hazardous materials*, 175(1):33–44, 2010.
- [15] K. Ramos, Y. Jiménez y C. Linares. Síntesis y caracterización de óxidos: Mgal, mgfe, feal y mgfeal para la degradación de fenol con foto-fenton solar. *La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, RLMM*, 35(2):315–325, 2015.
- [16] Z. Samani. Estimating solar radiation and evapotranspiration using minimum climatological data. *Journal of irrigation and drainage engineering*, 126(4):265–267, 2000.
- [17] E. Yamal-Turbay, E. Jaén, M. Graells and M. Pérez. Enhanced photo-fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 267:11–16, 2013.
- [18] Nouredine Belhadj Tahar, Ridha Abdelhédi and André Savall. Electrochemical polymerisation of phenol in aqueous solution on a ta/pbo₂ anode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(5):663–669, 2009.
- [19] Shokooh Sadat Khaloo, Homa Zolfaghari and Reza Gholamnia. Response surface methodology for optimization of 4-nitrophenol degradation by a heterogeneous fenton-like reaction on nano-zero-valent iron. *Desalination and Water Treatment*, 56(8):2206–2213, 2015.
- [20] Giuseppe Mele, Iolanda Pio, Anna Scarlino, Ermelinda Bloise, Roberta Del Sole, Leonardo Palmisano and Giuseppe Vasapollo. New porphyrin/fe-loaded tio₂ composites as heterogeneous photo-fenton catalysts for the efficient degradation of 4-nitrophenol. *Journal of Catalysts*, 2013:1–7, 2013.
- [21] S. Barreca, J. Velez, A. Pace, S. Orecchio and C. Pulgarin. Neutral solar photo-fenton degradation of 4-nitrophenol on iron-enriched hybrid montmorillonite-alginate beads (fe-mabs). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 282:33–40, 2014.
- [22] República de Venezuela. Decreto N° 883. Normas

para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. *Gaceta Oficial de la República de Venezuela*, (5021 Extraordinario):1-14, 1995.

- [23] K. Ramos, Y. Jiménez, M. Colmenares, L. Manganiello y N. Mendoza. Nota técnica: Identificación rápida de productos generados de la degradación por foto-Fenton solar mediante hplc con detección uv. *Revista Ingeniería UC*, 21(1):87-92, 2014.

Traction device for tibia and fibula fractures.

Carlos Aguilar^a, José Rodulfo^a, Jesús Pérez^b, Brizeida Gámez^a, David Ojeda^{*,a}

^aCentro de Biomecánica. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo, Naguanagua, Venezuela.

^bHospital Universitario Dr. Ángel Larralde, IVSS, Naguanagua, Venezuela.

Abstract.-

The goal of this research is to design a device to pull the tibia and fibula fractures allowing it alignment. The stress distribution in the mechanism using the finite element method was evaluated. Solidworks Simulation® obtaining a successful model program in relation to the analysis of motion and strength was used. The model was built following standards for medical devices; their operation was tested in a medical board of trauma specialists assigned to the Hospital Universitario Dr. Angel Larralde. Experimental results were validated by medical specialists accepting the device.

Keywords: tibia and fibula fractures reduction; medical device; finite element method.

Traccionador de fractura para tibia y peroné.

Resumen.-

Esta investigación tiene como propósito el diseño de un traccionador de fracturas para tibia y peroné permitiendo la alineación y reducción de la lesión. Se evaluó la distribución de esfuerzos en el mecanismo de tracción del dispositivo usando el método de elementos finitos. Para ello se definieron las condiciones de contorno según su función a desempeñar y los estados de cargas externas actuantes en cada elemento. Se usó como herramienta computacional el programa *Solidworks Simulation*® obteniéndose un modelo satisfactorio en relación al análisis de movimiento y resistencia mecánica. Se construyó el modelo siguiendo las normas respectivas para dispositivos médicos y se probó su funcionamiento en una junta médica de especialistas en traumatología adscritos al Hospital Universitario Dr. Ángel Larralde. Los resultados de funcionamiento en la reducción y alineación de fracturas en tibia y peroné fueron validados y aceptados por los médicos especialistas del área.

Palabras clave: reducción de fracturas de tibia y peroné; dispositivo médico; método de los elementos finitos.

Recibido: Marzo 2015

Aceptado: Julio 2015

1. Introducción.

Las fracturas de tibia y peroné son las más frecuentes del esqueleto humano debido a que en su cara antero interna carece de músculos y sólo se cubre de piel y TCS (tejido celular subcutáneo); por ello sus fracturas se exponen con mayor incidencia (75 – 85 %) [1]. A su vez, suele ser asiento de hematomas, compromisos

vasculonerviosos, osteomielitis, pseudoartrosis y vicios de consolidación. El 37,5 % de las fracturas de tibia se asocian a accidentes automovilísticos, el 30,9 % a prácticas deportivas y el 31,6 % a accidentes de la vida diaria [2].

Cuando se asiste a un paciente fracturado en la extremidad inferior en el *Hospital Universitario Dr. Ángel Larralde (HUAL)*, se requiere de dos o tres profesionales de la salud para tratar de alcanzar la alineación y reducción deseada [3]. Este procedimiento es de duración prolongada, causando dolor al paciente. Aunado a esto, se presenta desgaste físico de parte del personal involucrado en la alineación de la fractura, es-

* Autor para correspondencia

Correo-e: dojeda@uc.edu.ve (David Ojeda)

pecialmente en pacientes de alto índice de masa corporal [4]

Como alternativa para la solución de esta problemática se plantea el diseño de un traccionador de fracturas de tibia y peroné, para lograr la alineación y reducción de la fractura en el paciente de forma rápida y segura, así como también, asistir al traumatólogo durante una operación quirúrgica para la colocación de un dispositivo de osteosíntesis.

En el siglo XIX se iniciaron los primeros diseños de tracción para la reducción de fractura los cuales comenzaron de forma cutánea [5] permitiendo la evolución de los diseños hasta llegar a la tracción esquelética de Steinmann [6]. Seguidamente Kirschner [7], revoluciona la tracción inventando un clavo percutáneo basándose en un alambre de diámetro relativamente pequeño conocida y usada actualmente como la aguja de Kirschner. La llegada de la Primera Guerra Mundial provocó el uso de tenazas para tracción de fémur. Esta forma de tracción cutánea se emplea con frecuencia para el manejo de fracturas de la cadera, o cuando existe alguna afección de la rodilla [8].

2. Metodología.

2.1. Determinación de la fuerza necesaria para reducir la fractura.

Según experimentación realizada por Jerre y otros en el año 2000 para reducir una fractura localizada en la tibia y/o peroné, debe aplicarse una carga de tracción entre 25 y 50 N [6]. Este valor de la carga de tracción se valida con experimentaciones realizadas en el HUAL [4].

2.2. Selección del material adecuado para la fabricación del traccionador.

Se consideran recomendaciones realizadas por otros autores [9, 10, 11]. Además, se siguen las recomendaciones del personal especializado en el área de la salud [4] tales como radio transparencia del material expuesto de forma directa a los RX, contacto dispositivo-paciente (Higiene hospitalaria), ergonomía (peso adecuado para movilización del dispositivo), así como

también criterios externos como disponibilidad del material en el país y factibilidad económica.

2.3. Diseño del prototipo computarizado del traccionador de fracturas para tibia y peroné.

Se utiliza el software CAD SolidWorks 2012, donde se plantean tres modelos en 3D del traccionador de fracturas, estos tres modelos se someten a un procedimiento de selección de la mejor solución (Evaluación por ponderación de criterios, especificaciones técnicas, costo-valor entre otros). De allí se obtiene el prototipo a construir así como también, los planos de todas las piezas que lo conforma y detalles requeridos para su construcción [12].

Este prototipo seleccionado se somete a la aprobación médica para adquirir críticas constructivas y mejoras sobre el diseño (ver Figura 1).

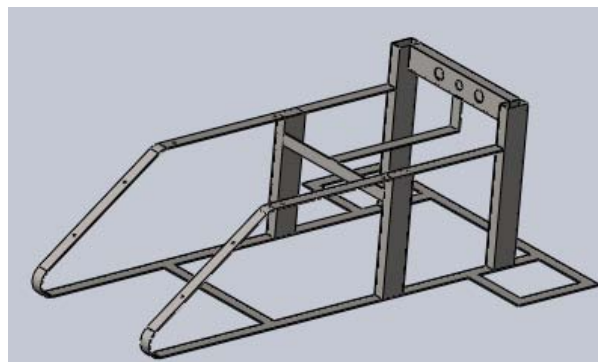


Figura 1: Prototipo seleccionado.

2.4. Estudio de esfuerzos en el dispositivo construido.

Una vez diseñado en 3D el traccionador de fracturas, con el software CAD SolidWorks 2012, se crea en el dispositivo una simulación de estado de esfuerzos con los valores de cargas operacionales planteados. Con esto se verifican las propiedades mecánicas y resistencia de los materiales utilizados. Apoyándose en la teoría de von Mises (incluida por defecto en el programa).

Se corroboran que los valores de esfuerzos que se obtienen de la simulación estén dentro del rango permisible de Von Mises, si y solo si se cumple con esta condición, se procede a pasar a la construcción. De lo contrario se regresa al

procedimiento anterior (Modificación del diseño). Véase Figura 2.

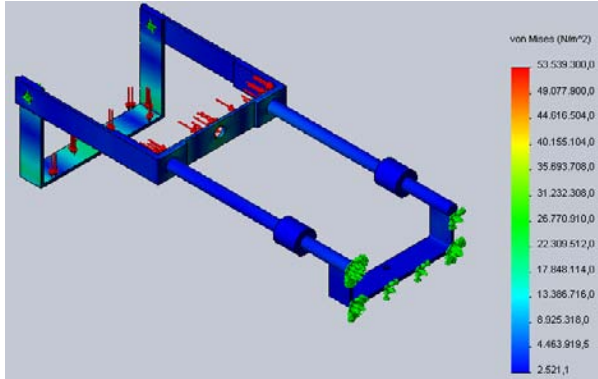


Figura 2: Resultado de los esfuerzos de Von Mises usando SolidWorks Simulation del prototipo.

2.5. Construcción, verificación de especificaciones requeridas (control de calidad del traccionador de fracturas para tibia y peroné).

Con la información técnica requerida y los materiales disponibles, se procede con la fabricación del dispositivo diseñado. Una vez construido, se verifican especificaciones técnicas y se somete a juicio médico donde se adquieren sugerencias, modificaciones y/o la aprobación del mismo. Si este último es la condición del resultado, se procede al siguiente paso (evaluación experimental del dispositivo). De lo contrario se retorna a la construcción y por ende diseño.

2.6. Comprobación y evaluación experimental del dispositivo.

Se coloca la pierna de una persona sana en el dispositivo, tal como se muestra en la Figura 3; se sujeta correctamente y se hace la tracción de la misma. Con estas acciones se comprueba su correcto funcionamiento y se obtiene la aprobación médica final. La cual indica que el dispositivo está listo para operar.

3. Resultados.

3.1. Determinación de la fuerza requerida para tracción cutánea en el miembro inferior.

El valor de la fuerza necesaria para traccionar la pierna será del 7-10 % del peso corporal del



Figura 3: Prueba funcional del traccionador de fracturas usando un paciente sano.

paciente [4, 8]. Para ello se selecciona un paciente de 700 N de peso corporal. Por ende, la fuerza máxima que se debe aplicar a la tracción de fracturas diafisarias de tibia – peroné es de de 70 N.

3.2. Selección de los materiales adecuados para la fabricación del traccionador.

De acuerdo a los requerimientos que demandan las condiciones de operación del dispositivo: Higiene hospitalaria, contacto directo e indirecto entre paciente-mecanismo se seleccionaron los siguientes materiales:

- Acero Inoxidable 304L.
- Acrílico.
- Acero al carbono AISI 1040.
- Hilado de acrílico y látex libre.
- ASTM-230 (SAE1070).

Para la base y gran parte del mecanismo del traccionador de fracturas, se selecciona el material acero inoxidable 304L. Este acero es una variación del acero inoxidable 304 con un menor contenido de carbono que mejora su facilidad de soldadura y reduce el riesgo de corrosión; es también un poco más dúctil. Su módulo de elasticidad de 206,8MPa proporciona suficiente rigidez y estabilidad al dispositivo (ver Figura 4).

Debido a las propiedades que ofrece este tipo de aleación de la familia de los aceros inoxidable, cumple con las características principales que se requieren para ser de uso médico (Quirófano, hospitalización, instrumentos médicos, entre otros).

Se selecciona una lámina de acrílico blanco de impacto medio alto como soporte para la pierna en el traccionador de fracturas. Esta tiene un límite elástico de 45MPa , lo que la hace suficientemente resistente. Además, posee la propiedad de radio transparencia, es decir, que no produce sombra al someterse a un equipo de rayos x.

Esta lámina se sometió a una prueba en un intensificador de imagen de quirófano y se comprobó que el material es radiotransparente, e ideal para la función que va a desempeñar en el traccionador (ver Figura 4).



Figura 4: Pletinas y tubo rectangular de acero inoxidable 304L.

De acuerdo a la disponibilidad comercial en Venezuela, se selecciona un tornillo de rosca UNC de 13 hilos por cada 25,4 mm de longitud, fabricado en acero al carbono AISI 1045. Adicionalmente, un anillo de 25,4 mm de longitud con la misma rosca interna del tornillo (ver Figura 5).



Figura 5: Tornillo de acero al carbono de rosca UNC.

Al reducir una fractura cerrada de tibia y peroné se necesita inmovilizar el pie y la pierna del paciente, para ello se seleccionó una bota ortopédica

comercial, usada para inmovilizar esguinces de tobillo, fracturas de pie estables, entre otras. La bota está fabricada con un material de hilado de acrílico y látex libre en su calcetín.

3.3. Diseño del traccionador de fracturas para tibia y peroné.

Una vez aplicada la metodología de Nelson Vílchez [12] para plantear alternativas de solución, así como la obtención de la mejor propuesta, se llega a la conclusión que el mejor diseño es el mostrado en la Figura 6.

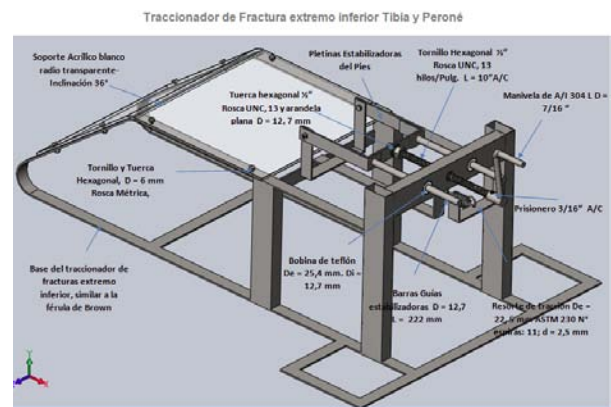


Figura 6: Diseño final del dispositivo para tracción de tibia y peroné.

3.4. Análisis de esfuerzos en el diseño.

El análisis de esfuerzos en el dispositivo se enfocó en el mecanismo de tracción de la pierna, ya que en el mismo se generan la mayor concentración de cargas y momentos. Para este estudio, se aplicó la herramienta Solidworks Simulation, la cual permite determinar los puntos de mayor concentración de esfuerzos del conjunto de piezas del mecanismo, basado en el Método de los Elementos Finitos (MEF) obteniéndose los esfuerzos de von Mises, desplazamientos, deformación unitaria y el factor de seguridad para los conjuntos analizados.

Estudio de esfuerzos en pletinas estabilizadoras y barras guías en acero inoxidable 304 L.

En el sistema mostrado en la Figura 7, se observa las condiciones de contorno en las pletinas estabilizadoras y barras guías. Se someten dos cargas estáticas externas que actúan en el mismo:

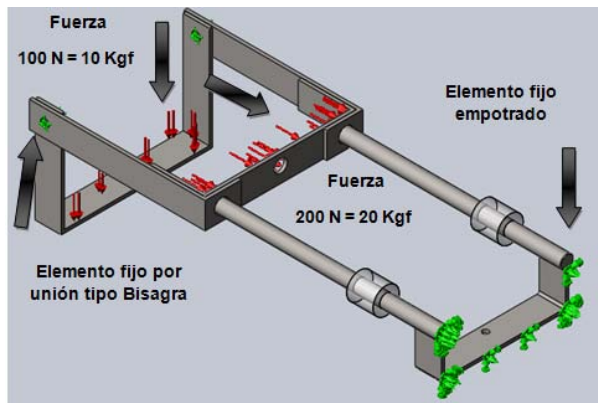


Figura 7: Condición de contorno en el conjunto de pletinas estabilizadoras y barras guías en Solidworks 3D.

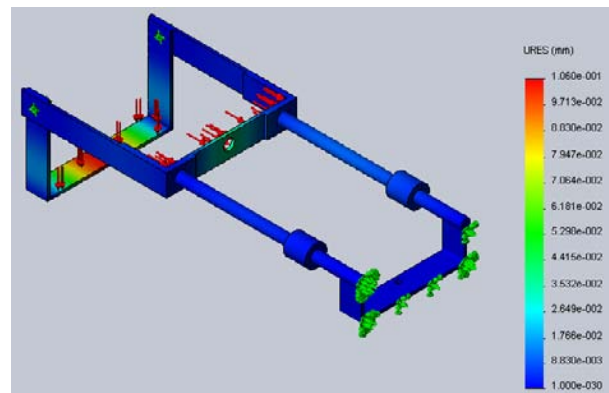


Figura 9: Desplazamientos del mecanismo en Solidworks Simulation 3D.

peso de la pierna y pies del paciente de 100 N y el doble de la carga máxima de tracción de 200 N.

Siguiendo el procedimiento del MEF, se realizó el mallado del conjunto y posteriormente a la simulación se obtienen los esfuerzos de von Mises (Figura 8), desplazamientos (Figura 9) y factor de seguridad (Figura 10) del mecanismo sometido a carga estática.

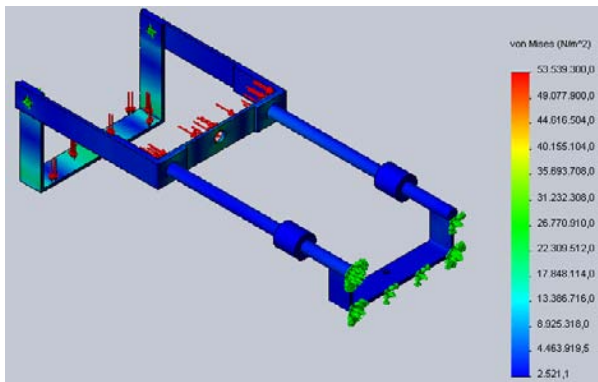


Figura 8: Resultado de los esfuerzos de Von-Mises del mecanismo.

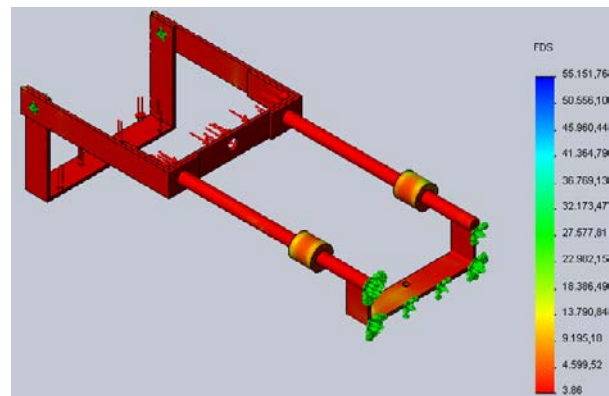


Figura 10: Factor de seguridad mínimo del mecanismo.

3.5. Construcción del prototipo seleccionado para tracción de tibia y peroné.

Se construye el dispositivo en un taller especializado siguiendo las normas de construcción de dispositivos médicos. Las Figuras 11 y 12 muestran detalles del aparato construido y ensamblado. Se detallan los componentes principales del aparato. En la parte inferior: Base, soporte acrílico, correas de sujeción, cojín desmontable y bota inmovilizadora del pie.



Figura 11: Traccionador de fracturas extremo inferior vista Superior.

En las Figuras 13, 14, 15, 16, 17 y 18 muestran los componentes principales del mecanismo para traccionar la pierna: Tornillo, manivela de rotación, barras guías, resorte de tracción y bobinas de teflón. De igual manera se detalla la forma de usar en un paciente.



Figura 12: Traccionador de fracturas extremo inferior sin cojín desmontable de soporte.



Figura 13: Traccionador de fracturas extremo inferior, mecanismo de tracción.



Figura 14: Traccionador de fracturas extremo inferior, mecanismo de tracción vista superior.

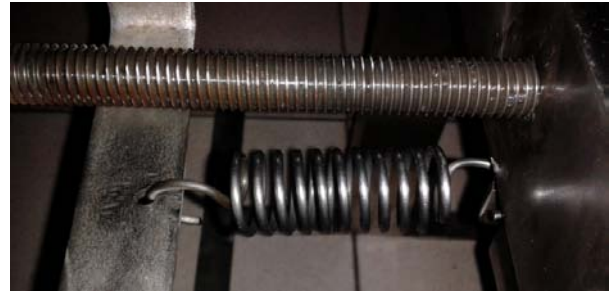


Figura 15: Traccionador de fracturas extremo inferior, resorte traccionado.

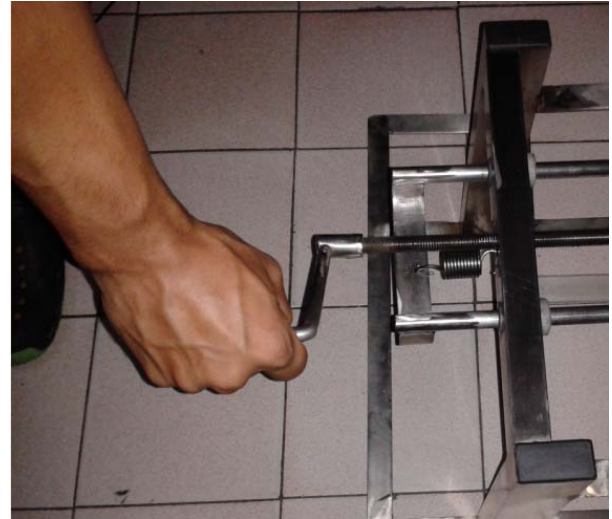


Figura 16: Traccionador de fracturas extremo inferior, aplicación de tracción en manivela.



Figura 17: Traccionador de fracturas extremo inferior, posición adecuada del paciente para aplicación de tracción.

3.6. Evaluación experimental del modelo construido.

Una vez construido y probado el dispositivo, se sometió a una evaluación cualitativa en el servicio de traumatología del H.U.A.L., obteniéndose como sugerencias:

- a) Probar el dispositivo con un paciente con



Figura 18: Traccionador de fracturas extremo inferior, colocación del pie del paciente en la bota inmovilizadora.

fractura de extremo inferior recién ingresado al hospital y

- b) emitir una carta aval para someter el dispositivo a evaluación ponderada con respecto a criterios de confiabilidad, funcionamiento, ergonomía peso adecuado, materiales adecuados y adaptación al ambiente de trabajo entre otros.

4. Análisis de los resultados.

Determinación de la fuerza requerida para tracción cutánea en el miembro inferior.

Debido a la contracción muscular que se genera en la pierna luego de una fractura, es necesario estirar los músculos nuevamente para poder hacer la reducción, los médicos traumatólogos aplican una fuerza de tracción por el orden del 7 % al 10 % de la masa corporal del paciente [4]. Esto se debe a que la piel humana solo se puede estirar hasta que no alcance su punto de ruptura. Con el dispositivo de tracción diseñado, se cumple con esta condición.

Selección de los materiales adecuados para la fabricación del traccionador.

El acero inoxidable 304L es una variación del 304 con la particularidad de que posee menor contenido de carbono. Esta característica mejora la soldabilidad y reduce el riesgo de corrosión. Para la base del dispositivo se usa Acrílico (véase Figura 19) ya que es liviano, resistente y radiotransparente, lo que proporciona estabilidad

de la pierna en el momento de su alineación y permite verificar la reducción de la fractura usando un intensificador de imágenes. Cabe destacar que la característica de radiotransparencia se validó en el servicio de radiología del HUAL.



Figura 19: Soporte acrílico las flechas indican la posición exacta de la pierna.

Resorte a tracción ASTM-230 (SAE1070).

La incorporación de un resorte de tracción, al mecanismo, genera una resistencia mecánica que le permite al médico controlar la fuerza aplicada a la pierna del paciente. Vale destacar que el acero SAE 1070, además de su bajo costo en el mercado y disponibilidad en el mercado nacional, es usado ampliamente en la fabricación de resortes.

Análisis de las barras guías.

Usando la herramienta computacional *Solidworks Simulation*, se obtienen la distribución de esfuerzos de von Mises, desplazamientos y factor de seguridad del dispositivo.

Para el caso de las barras guías las condiciones de contorno fueron: bisagra fija (unión de dos pletinas) y geometría fija (cara posterior de las

barras guías) (ver Figura 20). El factor de seguridad fue aceptable (5,61) debido a que el acero inoxidable posee un alto valor de límite de fluencia ($S_y = 206,807 MPa$) comparado con otros aceros. En conclusión el dispositivo no falla.

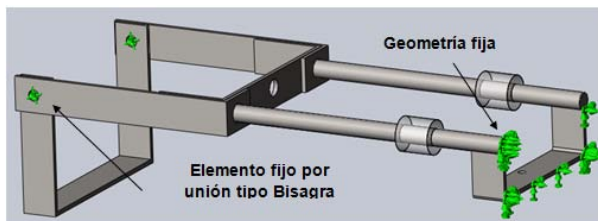


Figura 20: Condiciones de borde en barras guías y pletinas estabilizadoras.

4.1. Evaluación experimental del modelo construido.

Una vez construido el traccionador de fracturas, se procedió a verificar las dimensiones y especificaciones técnicas establecidas para el diseño del mismo (Control de Calidad), revisión de planos, entre otras.

La inclinación de 36° que posee la superficie donde va apoyado el muslo, le proporciona al paciente, la inclinación ideal para mantener la pierna sobre soporte de acrílico blanco [4].

Debido a que el traccionador de fracturas se diseñó únicamente para tibia y peroné, se realizaron dos sistemas de sujeción: una correa apernada a la estructura de la base del traccionador para inmovilizar el muslo del paciente y una bota para el tobillo adaptada al mecanismo de tracción que permite paralizar el pie. Con este sistema el médico puede realizar la tracción con control y comodidad. Cabe destacar que el sistema posee un cojín de cuero desmontable para atender pacientes de diferentes alturas.

5. Conclusiones.

Debido a la incorporación de un resorte y su comportamiento lineal, el médico puede controlar la carga de tracción de la pierna fracturada. Por cada vuelta del tornillo se produce un avance de 1,75 mm generando que el resorte aplique una carga de tracción de 7,25 N. La incorporación de

los sistemas de sujeción para la pierna fracturada, garantizan el correcto funcionamiento del dispositivo. El mecanismo está diseñado para pacientes con peso máximo de 1.100 N. El uso de un programa computacional basado en el método de los elementos finitos es ideal para este tipo de diseño debido a su precisión para la determinación de los esfuerzos, desplazamientos y factor de seguridad.

Agradecimientos.

Los autores quieren agradecer al Centro de Biomecánica de la Universidad de Carabobo y al Hospital Universitario Dr. Ángel Larralde, por todo el apoyo prestado para la realización de esta investigación.

Reconocimiento.

El Comité Editorial quiere rendir una merecida distinción a los padres del Ingeniero Mecánico Carlos Eduardo Aguilar Falcón, quien falleció después de realizar tan importante investigación. Sirva esta publicación para mantener vivo su legado.

Referencias

- [1] M. Barrenechea. *Cirugía : II cirugía ortopédica y traumatología*, chapter 16. Traumatismos de pierna, tobillo y pie, pages 197–213. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú, 2000.
- [2] P. Shekelle, S. Woolf, M. Eccles and J. Grimshaw. Clinical guidelines: developing guidelines. *BMJ (Clinical research ed.)*, 318(7183):593–596, 1999.
- [3] J. Ballester Giménez and M. Espallargas Doñate. *Manual del Residente de C.O.T.*, chapter 12. Principios biomecánicos del tratamiento de las fracturas. Hospital Obispo Polanco, España, 2001.
- [4] J. Perez. Reporte estadístico de casos atendidos en emergencia. Naguanagua: Servicio de Traumatología, HUAL. Technical report, Hospital Universitario Dr. Ángel Larralde, Instituto Venezolano del Seguro Social, Naguanagua, Carabobo, Venezuela, 2013.
- [5] J. François Malgaigne. *Traité des fractures et des luxations*, volume 1. Chez J.-B. Baillière, 1847.
- [6] R. Jerre, A. Doshé, J. Karlsson and K. Koval. Preoperative skin traction was not useful for hip fractures. *The Journal of Bone & Joint Surgery*, 83(2):303–303, 2001.

- [7] M. Kirschner. Ueber nagelextension. *Beiträge zur Klinischen Chirurgie*, 64:266–279, 1909.
- [8] K. Sproles. Nursing care of skeletal pins: A closer look. *Orthopaedic Nursing*, 4(1):11–19, 1985.
- [9] B. Gámez, D. Ojeda y R. Blanco. Diseño de una placa de compresión dinámica para antebrazo. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 28(4):65–72, 2013.
- [10] D. Ojeda, P. Hernández y B. Gámez. Diseño de un fijador externo para muñeca. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 28(4):57–63, 2013.
- [11] J. Velasco, D. Ojeda, M. Hurtado y R. Chacón. Diseño de un seccionador con cánula de aspiración para una microaspiradora de extracción de tumores cerebrales. *Revista Ingeniería UC*, 21(3):65–75, 2014.
- [12] N. Vilchez. Estrategias creativas para el diseño mecánico. Trabajo de Ascenso, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela, 1983.

Evaluation of the design of natural gas cylinders mounting structures for vehicles.

J. Arruti R.* , M. Pérez J., Y. Ávila R.

Centro de Investigación en Materiales, Departamento de Diseño Mecánico y Automatización, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

Abstract.-

In this research, the design of two models of cylinder mounting structures for natural gas vehicles (NGV), manufactured and installed by PDVSA through Autogas project was evaluated. The distribution of stresses and displacements in each model for different loading conditions stipulated in *ISO 15501* and *ANSI-NFPA 52* standards was studied using the Finite Element Method (FEM) with ABAQUS™ 6.9 simulation software. Both models met the requirements of *ANSI-NFPA 52* standard. The critical condition is obtained by applying the posterior longitudinal load specified in the *ISO 15501* standard, resulting in the failure of one of the mounting structures with the consequent detachment of the NGV cylinder. Additionally, a physical test was conducted to validate the FEM simulations, being reached satisfactory results. Finally, a number of changes were proposed to improve the design of evaluated mounting structures.

Keywords: natural gas vehicles; finite element method; mounting structures.

Evaluación del diseño de las estructuras de sujeción para cilindros de gas natural vehicular instaladas en vehículos automotores.

Resumen.-

En esta investigación, se evaluó el diseño de dos modelos de estructuras de sujeción para cilindros de gas natural vehicular (GNV), fabricadas e instaladas por PDVSA a través del proyecto Autogas. Se estudió la distribución de esfuerzos y desplazamientos en cada modelo para los diferentes estados de carga estipulados en las normas *ISO 15501* y *ANSI-NFPA 52*, empleando el Método de Elementos Finitos (MEF) mediante el programa computacional ABAQUS™ versión 6.9. Ambos modelos cumplieron las exigencias de la norma *ANSI-NFPA 52*. Las condiciones críticas se obtuvieron al aplicar la carga longitudinal posterior establecida en la norma *ISO 15501*, produciéndose la falla de una de las estructuras con el consiguiente desprendimiento del cilindro de GNV. Adicionalmente, se llevó a cabo un ensayo físico para validar las simulaciones por MEF, obteniéndose resultados satisfactorios. Finalmente, se propuso una serie de modificaciones para mejorar el diseño de las estructuras evaluadas.

Palabras clave: gas natural vehicular; método de elementos finitos; estructuras de sujeción.

Recibido: Mayo 2014

Aceptado: Julio 2015

1. Introducción.

El uso masivo de vehículos automotores representa una de las principales causas de la contaminación atmosférica a nivel mundial; por esta razón, se están desarrollando e implementando nuevos combustibles que permiten disminuir la emisión de agentes contaminantes hacia la atmósfera [1].

En Venezuela, PDVSA fomenta el uso del gas

* Autor para correspondencia

Correo-e: jarruti@uc.edu.ve (J. Arruti R.)

natural vehicular (GNV) a través de un programa llamado Autogas, para lo cual instala en vehículos automotores un sistema que les permite funcionar de manera dual (gasolina – gas natural) o dedicada (sólo gas natural), con el objetivo de incorporar en el mercado venezolano un combustible alternativo que disminuya el impacto ambiental producido por los combustibles tradicionales.

Como se observa en la Figura 1, para contar con este sistema, es necesario instalar obligatoriamente los cilindros de almacenamiento de GNV [2], que son fijados al automóvil por medio de estructuras de sujeción, fabricadas considerando los parámetros señalados en el Manual de Ingeniería de Diseño de PDVSA, en el cual además, se establecen ciertas condiciones de trabajo que deben ser evaluadas para la aprobación de las estructuras [3].



(a) vehículo tipo pickup



(b) vehículo tipo sedán

Figura 1: Cilindros de GNV instalados en un vehículo.

Sin embargo, el proyecto Autogas no cuenta con las herramientas necesarias para evaluar estas condiciones, por lo que las estructuras se fabrican bajo la modalidad de “Ingeniería Experimental”

establecida en el mismo manual, en la que sólo se hace referencia a la resistencia mínima a la tracción que deben poseer los componentes metálicos que conforman la estructura de sujeción, al ancho y espesor de los flejes y a los diámetros de los elementos de unión roscados. Situación que ha conducido a los fabricantes a elaborar distintos modelos de estructuras de sujeción en vista de la libertad que concede el manual para definir la configuración y las dimensiones de las mismas, existiendo una gran incertidumbre acerca del comportamiento e integridad de las estructuras de sujeción en el sistema instalado por Autogas.

En el Manual de Ingeniería de Diseño de PDVSA, también se contempla la posibilidad de emplear métodos de cálculo para evaluar las condiciones específicas de operación y garantizar la seguridad y el desempeño satisfactorio de las estructuras de sujeción. A pesar de que esta alternativa no ha sido considerada por el proyecto Autogas, se han venido utilizando en diversos estudios los análisis numéricos por el MEF, para determinar el comportamiento de algunos componentes de los sistemas de GNV, ante la dificultad de contar con los equipos necesarios para someterlos a condiciones reales de operación [4, 5, 6].

En esta investigación, se llevó a cabo la evaluación mediante el MEF del diseño de los modelos de estructuras de sujeción que fabrica el proyecto Autogas, considerando las exigencias establecidas en las normas *ISO 15501* y *ANSI-NFPA 52*, para verificar si constituyen un sistema confiable que no atente contra la seguridad de los usuarios de automóviles.

2. Metodología.

2.1. Definición de las condiciones a evaluar.

De acuerdo a las normas internacionales seleccionadas: *ISO 15501* Road vehicles - Compressed natural gas (CNG) fuel systems y *ANSI-NFPA 52* Standard on Compressed Natural Gas (CNG) Vehicular Fuel Systems Code, se definieron cada uno de los métodos de evaluación a ser aplicados en las estructuras de sujeción.

Para evaluar las estructuras de sujeción según *ISO 15501*, se tomó en cuenta que el cilindro completamente presurizado con GNV debe permanecer fijado al vehículo mientras experimenta las siguientes aceleraciones: 20g en dirección longitudinal delantera, 20g para la longitudinal posterior, 8g en dirección lateral en ambos sentidos y 4,5g para la vertical ascendente, donde g es la aceleración de gravedad [3, 7].

Para validar la instalación de las estructuras de sujeción según *ANSI-NFPA 52*, se consideró como criterio de aceptación que la estructura experimentara un desplazamiento máximo de trece milímetros, cuando fuese sometida a una fuerza estática de ocho veces el peso del cilindro completamente presurizado con GNV, en cada una de las seis direcciones principales: longitudinal delantera y posterior, lateral en ambos sentidos y vertical ascendente y descendente [3, 8].

2.2. Selección de los modelos de estructuras de sujeción a evaluar.

Durante el proceso de selección de las estructuras de sujeción a estudiar, se consideraron aquellos modelos que más se han instalado a nivel nacional.

Estructura de sujeción "A". Como se muestra en la Figura 2, está formada por dos ángulos estructurales (a) que actúan como soporte inferior del cilindro de GNV, dos pletinas rectangulares (b) que están soldadas a los ángulos en su parte inferior actuando como una placa de refuerzo, los aros (c) que sujetan el cilindro y unos flejes (d) en cada extremo de los ángulos para fijar la estructura al vehículo.

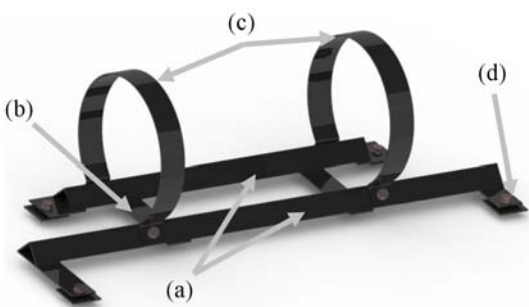


Figura 2: Estructura de sujeción "A".

Estructura de sujeción "B". La conforman dos ángulos estructurales (a) que sirven como soporte del cilindro de GNV, unidos en los extremos por pletinas rectangulares (b), los aros (c) que funcionan como sujetadores del cilindro y se ajustan por medio de tornillos a cada uno de los ángulos (a) y unos flejes (d) soldados a la pletina (b), que están doblados en su extremo inferior y se encargan de actuar como soporte de la estructura de sujeción respecto a la superficie de la maleta del vehículo, como se observa en la Figura 3.

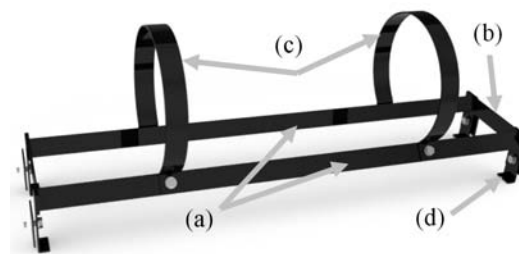


Figura 3: Estructura de sujeción "B".

2.3. Simulación por elementos finitos con la herramienta computacional.

Los modelos de las estructuras de sujeción fueron creados en el programa SolidWorks™, y luego exportados a ABAQUS™ en archivo .SAT para proceder con la simulación. En el análisis no se consideró la deformación del cuerpo del vehículo [3] y del cilindro de almacenamiento de GNV que es sujetado por la estructura. Por ello, estos componentes se modelaron como un cuerpo rígido.

Selección del material. Se definieron las propiedades mecánicas de cada uno de los componentes de las estructuras considerando el comportamiento elástico lineal del acero AISI-SAE 1020 laminado:

- Módulo de Young, 210.000MPa
- Módulo de Poisson, 0,29
- Densidad, 7900kg/m³
- Límite Elástico, 331MPa
- Resistencia a la Tracción, 448MPa

Se utilizaron tornillos de grado 8.8 para el ensamble y la fijación, de acero forjado o trefilado de una resistencia límite mínima a la tracción de 500MPa [3, 9].

Ensamblaje del modelo. Se modeló la geometría del conjunto completo, relacionando cada una de las partes del ensamblaje en un sistema global de coordenadas.

Definición de las condiciones de borde. En esta etapa se designaron las restricciones que debían poseer los modelos. Las estructuras de sujeción fueron fijadas mediante un *empotramiento* (completamente restringidas, sin ningún grado de libertad de movimiento) en las piezas que simulan la carrocería o cuerpo del vehículo, como puede verse en la Figura 4 [10].

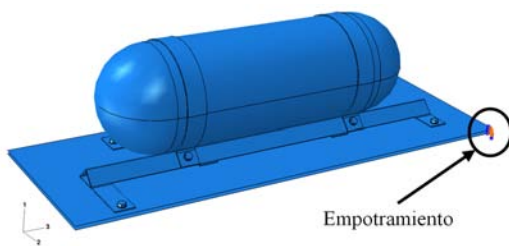


Figura 4: Aplicación de empotramientos en el cuerpo del vehículo.

Se definieron interacciones de tipo *superficie-a-superficie* asociadas a los contactos *tornillo-tuerca-arandela* para poder simular el apriete generado por los mismos, como se muestra en la Figura 5 [10, 11].

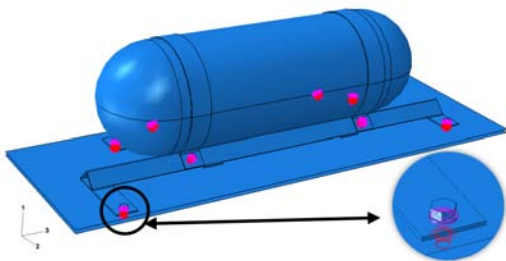


Figura 5: Aplicación de contactos tipo *superficie-a-superficie*.

A su vez se asignaron interacciones de tipo *superficie-a-superficie* con propiedades de contacto tangencial y normal, en las caras externas de

los elementos que pudieran separarse de la zona de contacto durante la aplicación de la carga, para garantizar la correcta transmisión de la misma sobre los distintos componentes del ensamblaje [10, 11].

Finalmente, se aplicaron cargas puntuales a los modelos sobre los centros de gravedad de los cilindros de GNV, según las especificaciones establecidas en las normas anteriormente citadas.

Selección del tipo de elemento finito. Dadas las características geométricas de las estructuras a evaluar, se emplearon elementos tetraédricos C3D4, apropiados para el mallado de modelos de geometría irregular [12].

Mallado del modelo. La densidad del mallado fue definida por la curva de convergencia (esfuerzo máximo de Von Mises y desplazamiento máximo vs número de elementos). Para ello, se realizaron varias discretizaciones del modelo en las que se iba reduciendo el tamaño del elemento tetraédrico C3D4 de manera progresiva, obteniendo valores de esfuerzos y desplazamientos para cada mallado. Con estos resultados, se elaboró la curva de convergencia y se determinó el valor del número de elementos para el cual la curva comienza a presentar un comportamiento asintótico [12].

Cálculo del MEF. Durante esta etapa el programa transfiere las cargas al modelo, genera las matrices, realiza la triangulación de las mismas, resuelve el sistema de ecuaciones y genera las soluciones para cada una de las condiciones a evaluar [10]. Los resultados obtenidos fueron representados gráficamente, mostrando los valores de esfuerzos y desplazamientos en un orden asociado a una escala de colores generados en toda la geometría estudiada, como se observa en las Figuras 6 y 7.

2.4. Ensayo Físico.

Como puede observarse en la Figura 8, se diseñó un ensayo para someter a una de las estructuras de sujeción a condiciones reales de operación, específicamente a la estructura “A”, para comparar los resultados experimentales con los obtenidos en la simulación por elementos finitos, y así verificar la exactitud del modelo computacional.

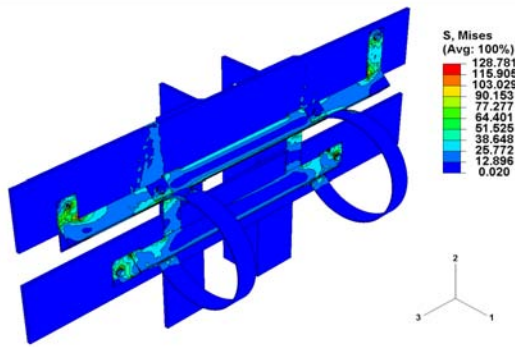


Figura 6: Visualización de esfuerzos de Von Mises en el programa computacional ABAQUS™ (Unidades en MPa).

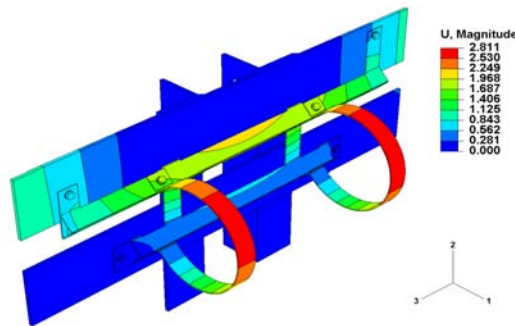


Figura 7: Visualización de desplazamientos en el programa computacional ABAQUS™ (Unidades en mm).

El ensayo consistió en la aplicación de una carga mediante una prensa hidráulica, sobre el conjunto *cilindro-estructura de sujeción*, específicamente en el centro de gravedad del cilindro de GNV en dirección longitudinal posterior.



Figura 8: Ensayo de la estructura de sujeción.

En la Figura 9 se muestra el sujetador fabricado para fijar la estructura de sujeción “A” en la prensa hidráulica, de tal manera que simulara el cuerpo

del vehículo durante el ensayo. Este sujetador se construyó a partir de vigas perfil H y ángulos estructurales. Las piezas fueron unidas por medio de soldadura de arco eléctrico, con electrodos E6013.

Las deformaciones experimentadas por la estructura de sujeción “A” durante el ensayo físico, se registraron mediante galgas extensométricas. Por lo tanto, para determinar la magnitud de las cargas a aplicar que garantizaran el correcto funcionamiento de estos instrumentos de medición y la ubicación de los puntos de estudio correspondientes, se realizó un análisis del montaje por medio del programa computacional ABAQUS™. Las cargas utilizadas para la ejecución del ensayo fueron de 1.170 N y 2.340 N. Como se observa en la Figura 9, los puntos de estudio se ubicaron en las siguientes posiciones: los puntos 2, 3, 5 y 6 en los aros, los dos primeros del lado de aplicación de la carga, el punto 1 en el fleje de fijación corto y el punto 4 en el fleje de fijación más largo.

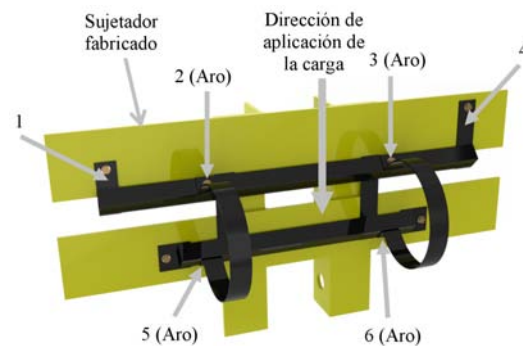


Figura 9: Sujetador fabricado y ubicación de los puntos de estudio en la estructura de sujeción durante el ensayo.

Las galgas extensométricas convierten las deformaciones en señales eléctricas, debido a que su resistencia eléctrica varía en función de pequeños cambios de longitud. Estas variaciones de resistencia fueron digitalizadas mediante un transductor Analógico-Digital Marca: MCC, Modelo: USB-2404-UI. De esta forma, conocidos los valores de resistencia antes y después de la aplicación de las cargas y el factor de las galgas, se calcularon las deformaciones que se presentaron en cada uno de los puntos de estudio durante la ejecución del ensayo.

3. Resultados.

3.1. Validación del modelo computacional.

En las Tablas 1 y 2, se observa que los valores de las deformaciones obtenidas por las galgas extensométricas para las cargas de 1.170N y 2.340N, aplicadas en dirección longitudinal posterior sobre el cilindro de GNV durante el desarrollo del ensayo físico, son bastante cercanos a los calculados mediante el análisis de elementos finitos, presentando una diferencia máxima del 21 %. Estas diferencias se deben a que en este tipo de evaluaciones siempre influyen diversas variables, como las pequeñas discrepancias geométricas que existen entre el modelo virtual y la estructura real, las consideraciones ideales en la simulación de un material isotrópico, entre otras. Se aprecia linealidad en el modelo, al duplicar la carga las deformaciones alcanzan valores de aproximadamente el doble de los obtenidas con la carga de 1.170N. Todas las deformaciones fueron registradas en la dirección del eje longitudinal del cilindro de GNV, siendo de compresión en todos los puntos excepto en el punto 1. Cabe destacar que las deformaciones obtenidas mediante el análisis por MEF, corresponden al promedio de las deformaciones registradas en los nodos de los elementos ubicados aproximadamente sobre cada una de las áreas dentro de las cuales se colocaron las galgas extensométricas en el ensayo.

Tabla 1: Comparación de resultados numéricos y experimentales obtenidos durante la aplicación de la carga de 1.170 N.

Punto de estudio	Resultados numéricos (mm/mm)	Resultados experimentales (mm/mm)
1	$4,677\ 32 \times 10^{-6}$	$4,309\ 05 \times 10^{-6}$
2	$-4,814\ 11 \times 10^{-6}$	$-3,904\ 65 \times 10^{-6}$
3	$-4,696\ 30 \times 10^{-6}$	$-4,722\ 41 \times 10^{-6}$
4	$-4,086\ 27 \times 10^{-5}$	$-4,621\ 03 \times 10^{-5}$
5	$-7,723\ 49 \times 10^{-6}$	$-6,748\ 73 \times 10^{-6}$
6	$-9,080\ 54 \times 10^{-6}$	$-9,860\ 35 \times 10^{-6}$

Tabla 2: Comparación de resultados numéricos y experimentales obtenidos durante la aplicación de la carga de 2.340 N.

Punto de estudio	Resultados numéricos (mm/mm)	Resultados experimentales (mm/mm)
1	$8,713\ 85 \times 10^{-6}$	$9,062\ 99 \times 10^{-6}$
2	$-9,128\ 19 \times 10^{-6}$	$-8,471\ 68 \times 10^{-6}$
3	$-1,040\ 40 \times 10^{-5}$	$-1,095\ 45 \times 10^{-5}$
4	$-8,575\ 08 \times 10^{-5}$	$-1,037\ 44 \times 10^{-4}$
5	$-1,581\ 75 \times 10^{-5}$	$-1,323\ 16 \times 10^{-5}$
6	$-1,786\ 72 \times 10^{-5}$	$-1,832\ 17 \times 10^{-5}$

3.2. Simulaciones por elementos finitos.

Estructura de Sujeción "A" según norma ISO 15501.

En la Tabla 3 se muestran los esfuerzos máximos de Von Mises experimentados por la estructura en cada una de las condiciones evaluadas mediante el análisis de elementos finitos.

Tabla 3: Esfuerzos máximos de Von Mises en cada dirección de aplicación de la carga para la estructura de sujeción "A", según norma ISO 15501.

Dirección de la carga	Esfuerzo máximo Von Mises (MPa)
Posterior	358,920
Delantera	287,853
Lateral sentido negativo	84,291
Lateral sentido positivo	84,291
Ascendente	71,922

La condición más crítica se presentó con la aplicación de la carga posterior en la estructura, donde el esfuerzo máximo de Von Mises (358,920MPa) se encuentra entre el límite de fluencia y la resistencia máxima a la tensión del material. A pesar de deformarse plásticamente no se considera que la estructura falle según el criterio establecido por la norma, ya que no ocurre el desprendimiento del cilindro.

Como se observa en la Figura 10, el esfuerzo máximo se obtiene en la zona de unión entre el ángulo estructural y el fleje de fijación mas corto, debido a que los aros tratan de hacer girar el ángulo justo cuando la carga es aplicada.

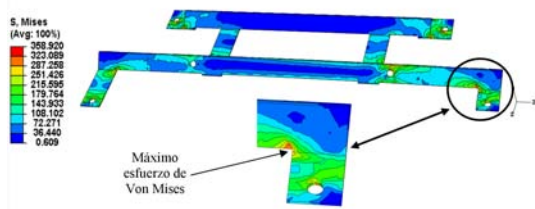


Figura 10: Distribución de esfuerzos de Von Mises en la estructura de sujeción “A” durante la aplicación de la carga posterior según la norma ISO 15501 (Valores en MPa).

Cuando actúa la carga delantera, el esfuerzo máximo de Von Mises ($287,853\text{MPa}$) se ubica en los tornillos que fijan las pletinas de sujeción más cortas de la estructura. Dicho esfuerzo no supera la resistencia mínima a la tracción de los tornillos, por lo tanto para esta carga, la estructura cumple con el criterio de aceptación.

En la simulación por MEF de la condición de carga lateral tanto en sentido negativo como positivo (siendo el sentido positivo el correspondiente a la aplicación de la carga desde el lado donde se encuentra el fleje de fijación más largo), el esfuerzo máximo de Von Mises ($84,291\text{MPa}$ y $71,922\text{MPa}$ respectivamente) se ubicó en uno de los tornillos que sujeta el aro a la estructura. Estos esfuerzos no superan la resistencia límite mínima a la tracción de los tornillos, por lo tanto para esta condición, la estructura cumple con las exigencias de la norma.

El esfuerzo máximo de Von Mises ($83,487\text{MPa}$) cuando actúa la carga ascendente se presentó en el tornillo que fija al fleje más largo de la estructura al vehículo. Como el esfuerzo no supera la resistencia mínima a la tensión de los tornillos, para este estado de carga la estructura cumple con el criterio de aceptación.

Estructura de Sujeción “A” según norma ANSI-NFPA 52.

Como se observa en la Tabla 4, para cada una de las condiciones evaluadas se obtuvieron desplazamientos menores a 13mm , por lo que la estructura de sujeción “A” cumple con el criterio de aceptación de la norma. Es importante resaltar que en todos los casos evaluados los desplazamientos máximos se ubicaron en los aros,

ya que estos elementos poseen menor restricción al movimiento en comparación con los demás componentes de la estructura.

Tabla 4: Desplazamientos máximos en cada dirección de aplicación de la carga para la estructura de sujeción “A”, según norma ANSI-NFPA 52.

Dirección de la carga	Desplazamiento Máximo (mm)
Posterior	2,529
Delantera	0,756
Lateral sentido negativo	0,228
Lateral sentido positivo	0,22
Ascendente	2,308
Descendente	0,013

Estructura de Sujeción “B” según norma ISO 15501.

Luego de realizar las simulaciones por elementos finitos a la estructura de sujeción “B”, se observó que la condición más crítica corresponde a la aplicación de la carga en dirección longitudinal, tal como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: Esfuerzos máximos de Von Mises en cada dirección de aplicación de la carga para la estructura de sujeción “B”, según norma ISO 15501.

Dirección de la carga	Esfuerzo máximo Von Mises (MPa)
Longitudinal	681,679
Ascendente	96,722
Lateral	65,615

Al presentar la estructura simetría con respecto a un plano perpendicular a la dirección de la carga longitudinal, la evaluación se hizo en un solo sentido, obteniéndose el esfuerzo máximo de Von Mises ($681,679\text{MPa}$) en la unión entre el ángulo estructural y la pletina que es usada para colocar los tornillos de anclaje al vehículo como se aprecia en la Figura 11. Durante la aplicación de la carga sobre el cilindro, los aros giran y producen la flexión de los ángulos, en consecuencia, la zona en donde se encuentra restringido el movimiento

es la más esforzada. El esfuerzo máximo de Von Mises supera ampliamente el valor de resistencia máxima a la tensión del material, por lo que en dicha zona los elementos de la estructura presentan fractura, produciéndose el desprendimiento del cilindro, y por tanto el incumplimiento del criterio de aceptación de la norma.

Con la aplicación de la carga ascendente el máximo esfuerzo de Von Mises ($96,722 \text{ MPa}$) se obtuvo en uno de los tornillos de fijación de los aros. Éste no supera la resistencia límite mínima a la tensión, cumpliendo con las exigencias de la norma para este estado de carga.

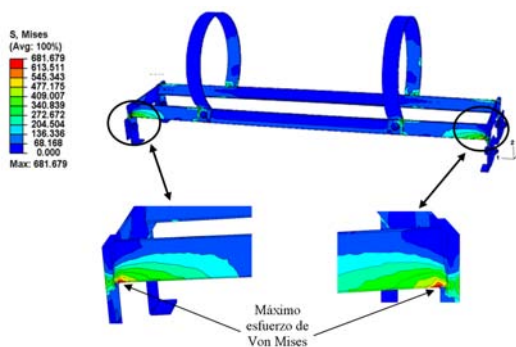


Figura 11: Distribución de esfuerzos de Von Mises durante la aplicación de la carga longitudinal en la estructura de sujeción "B" según la norma *ISO 15501* (Valores en *MPa*).

Al igual que para la carga longitudinal, el efecto de la carga lateral se evaluó en un solo sentido por la simetría de la estructura, obteniéndose el esfuerzo máximo de Von Mises ($65,615 \text{ MPa}$) en uno de los tornillos que sujeta a los aros, debido a que éste experimenta un efecto de corte por la forma en la que el aro transmite la carga. Sin embargo, como el esfuerzo no alcanza la resistencia límite mínima a la tensión, la estructura cumple para esta condición con lo establecido en la norma.

Estructura de Sujeción "B" según norma ANSI-NFPA 52.

Como se aprecia en la Tabla 6, los desplazamientos obtenidos en las simulaciones por MEF para cada una de las condiciones establecidas en la norma, no superan los 13 mm, por lo que la estructura de sujeción "B" satisface el criterio de aceptación.

Con la aplicación de las cargas lateral y longitudinal el desplazamiento máximo se registró en los aros; mientras que para las cargas ascendente y descendente el desplazamiento se produjo en los ángulos estructurales. Este último efecto se debe a que los ángulos actúan como una viga empotrada en ambos extremos, que al ser sometida a cargas verticales tiende a flexionarse.

Tabla 6: Desplazamientos máximos en cada dirección de aplicación de la carga para la estructura de sujeción "B", según norma *ANSI-NFPA 52*.

Dirección de la carga	Desplazamiento máximo (mm)
Longitudinal	3,863
Ascendente	1,688
Descendente	0,786
Lateral	0,394

3.3. Rediseños propuestos.

Se plantearon modificaciones basadas en la incorporación de elementos de refuerzo a los diseños originales y no en la sustitución de los componentes estructurales, para facilitar la homologación de aquellas estructuras de sujeción que ya hayan sido instaladas en vehículos con sistemas de GNV.

A pesar de que el esfuerzo de Von Mises máximo ($358,920 \text{ MPa}$) en la estructura de sujeción "A" al ser sometida a la carga posterior estipulada en la norma *ISO 15501*, estuvo por debajo de la resistencia a la tracción del material, superó el esfuerzo de fluencia, lo que genera cierta incertidumbre acerca del comportamiento de la estructura. Por esta razón se propuso un rediseño del modelo original, considerando que el esfuerzo máximo tiene lugar en uno de sus flejes de fijación y se encuentra específicamente en la unión del fleje y el ángulo estructural.

Como se observa en la Figura 12, las modificaciones consisten en la instalación de 2 pletinas rectangulares, que se unen al ángulo estructural de mayor longitud en su parte inferior. Estas pletinas se colocan en los extremos de cada ángulo y se unen a su vez a los flejes de fijación. Un detalle

importante es que las pletinas de refuerzo que posee originalmente la estructura, ahora se ubican entre el borde de los ángulos estructurales y los agujeros de fijación de los aros, uniéndose con las pletinas antes mencionadas y los flejes de fijación más cortos. Con ello se aumentó la rigidez de la estructura en sus extremos, para así contrarrestar la flexión que se produce en los ángulos cuando es aplicada la carga posterior.



Figura 12: Representación en CAD de la estructura de sujeción “A” modificada.

Al realizar la simulación para la condición de carga más crítica, se obtuvo un esfuerzo máximo de Von Mises ($328,360\text{MPa}$) en la estructura por debajo del límite de fluencia del material, en los alrededores de uno de los agujeros utilizados para colocar los tornillos de fijación como se muestra en la Figura 13.

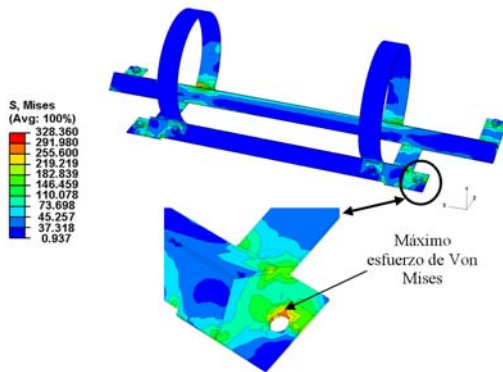


Figura 13: Distribución de esfuerzos de Von Mises en la estructura de sujeción “A” modificada, durante la aplicación de la carga posterior según la norma *ISO 15501* (Valores en *MPa*).

Como la estructura de sujeción “B” presentó un esfuerzo máximo de Von Mises ($681,679\text{MPa}$) superior al esfuerzo máximo de tensión del material, sugiriendo el desprendimiento de alguno de sus elementos, se propuso una serie de modificaciones al modelo original, las cuales se aprecian en la

Figura 14, que consisten en: 4 pletinas colocadas en cada uno de los extremos de los ángulos para ofrecer un mayor soporte y rigidez en el punto de unión con la pletina que engancha a los flejes de fijación; a estas pletinas también se agregan otros 2 flejes en cada extremo para darle mayor rigidez a la estructura justo cuando los ángulos traten de flexar por el momento producido por la carga.



Figura 14: Representación en CAD de la estructura de sujeción “B” modificada.

Con las modificaciones planteadas se logró disminuir de manera considerable el esfuerzo máximo de Von Mises en la estructura ($317,589\text{MPa}$), encontrándose por debajo del esfuerzo de fluencia del material, tal como se observa en la Figura 15, correspondiente a la simulación de la aplicación de la carga longitudinal establecida en la norma *ISO 15501*, que representa la condición más crítica para esta estructura.

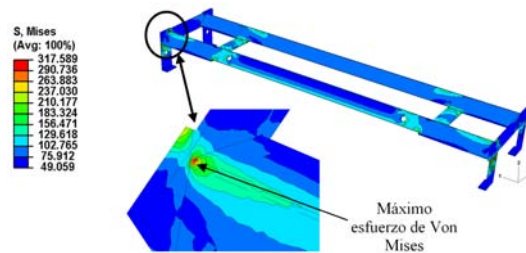


Figura 15: Distribución de esfuerzos de Von Mises en la estructura de sujeción “B” modificada, durante la aplicación de la carga longitudinal según la norma *ISO 15501* (Valores en *MPa*).

4. Conclusiones.

Se determinó que la herramienta computacional ABAQUS™, arrojó resultados satisfactorios durante el análisis de los distintos métodos de evaluación exigidos por las normas *ISO 15501* y *ANSI-NFPA 52*, ya que el comportamiento

del sistema *estructura de sujeción-cilindro de almacenamiento-cuerpo del vehículo*, cuando éste fue sometido a una carga de 1.170 N y 2.340 N en sentido longitudinal posterior, se asemeja al obtenido en las simulaciones por MEF.

Las zonas de las estructuras de sujeción más propensas a fallas, se ubicaron en los puntos de unión de los ángulos estructurales y los flejes de fijación, cuando éstas fueron sometidas a las condiciones de evaluación más críticas establecidas en la norma *ISO 15501*, correspondientes a la aplicación de cargas longitudinales. Debido a que dichas uniones actúan como restricciones dentro de la estructura, por lo que al generarse la flexión de los ángulos, se produce la concentración de esfuerzos en las mismas.

Para los métodos de evaluación estudiados, los esfuerzos máximos de Von Mises en la estructura de sujeción “A” no superaron el límite elástico del material, excepto en la condición de carga longitudinal posterior descrita en la norma *ISO 15501*, con la que se registró un esfuerzo máximo de Von Mises superior al de fluencia pero no mayor a la resistencia máxima a la tensión del acero AISI-SAE 1020 laminado. Esto indica que no existe desprendimiento del cilindro de GNV, por lo cual el diseño cumple con el criterio de aceptación establecido en la norma.

La estructura de sujeción “B” falló solo en uno de los métodos de evaluación establecidos en la norma *ISO 15501*, específicamente con la aplicación de la carga longitudinal, donde el valor de esfuerzo máximo de Von Mises superó a la tensión máxima del material, generando desprendimiento de los elementos en la zona esforzada. No cumplió con el criterio de aceptación establecido en la norma, por lo que la estructura no está apta para su comercialización.

Se comprobó que tanto la estructura de sujeción “A” como la estructura de sujeción “B” cumplen con el criterio de aceptación establecido en la norma *ANSI-NFPA 52*, ya que el máximo desplazamiento generado en ambas estructuras durante la aplicación de las distintas cargas, no supera los 13 milímetros.

Se determinó que al aumentar la rigidez del diseño de las estructuras de sujeción en las zonas

cercanas a los puntos de unión de los ángulos estructurales y los flejes de fijación, el comportamiento mecánico mejora considerablemente.

Referencias

- [1] Asif Faiz, C. Weaver and M. Walsh. *Air pollution from motor vehicles: standards and technologies for controlling emissions*. World Bank Publications, 1996.
- [2] J. Ingersoll. *Natural gas vehicles*. FAIRMONT PRESS, INC., 1996.
- [3] PDVSA. *Manual de Ingeniería de Diseño de PDVSA*, volume 21, chapter D-253 Estructura de sujeción para cilindros de GNV en vehículos automotores. Diseño, fabricación e instalación, pages 1–13. PDVSA, julio 2009.
- [4] B. Sahari, M. Mujahid Azni, S. Wong, Mohd Fauzy Ahmad, Y. Khalid and A. Hamouda. Finite element lateral crash analysis of front natural gas vehicle platform with tank mounting structure. *International journal of vehicle safety*, 3(2):135–148, 2008.
- [5] Zhong Yue and Xiaohui Li. Numerical simulation of all-composite compressed natural gas (cng) cylinders for vehicle. *Procedia Engineering*, 37:31–36, 2012.
- [6] Majid Mirzaei, Mohammad Malekan and Ehsan Sheibani. Failure analysis and finite element simulation of deformation and fracture of an exploded cng fuel tank. *Engineering Failure Analysis*, 30:91–98, 2013.
- [7] ISO. *ISO 15501-2:2012, Road vehicles compressed natural gas (cng)-Fuel systems-part 2: Test methods*, 2012.
- [8] NFPA. *NFPA 52, Compressed natural gas (cng) vehicular fuel systems code*, 2002.
- [9] Serope Kalpakjian and S. Schmid. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson Educación, 2002.
- [10] J. Fish and T. Belytschko. *A first course in finite elements*. John Wiley & Sons, 2007.
- [11] Amar Khennane. *Introduction to finite element analysis using MATLAB and abaqus*. CRC Press, 2013.
- [12] S. Rao. *The finite element method in engineering*. Butterworth-Heinemann, 2005.

Proposal of curves for adjustment of ERP versus the HAAT in FM stations in Venezuela, based on FCC $F(50,50)$ - $F(50,10)$ charts.

Fabián Robledo U. *, Idelmaro Castañeda B.

Departamento de Electrónica y Comunicaciones, Escuela de Ingeniería Eléctrica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Naguanagua, Venezuela.

Abstract.-

This article discusses an observed anomaly in the Venezuelan regulations of the FM broadcasting service, in connection with the required decrease of the effective radiated power (ERP) when a station has a height above average terrain (HAAT) higher than allowed in its operational class, namely that the regulator entity establishes that it must performed the power adjustment according to the curve of class C, which puts at a disadvantage to the stations in classes A and B, both scheduled for a bigger coverage. The legal and technical framework is studied, noting that the power adjustment curves are “black-box” models, proposing the use of a new family of curves for the decrease in power due to the excess in height, based on a criterion of equivalence of radio propagation and designed by using the coverage and interference FCC $F(50, 50)$ and $F(50, 10)$ graphic charts. Results are discussed, and examples of application are presented and analyzed.

Keywords: broadcasting; ERP; frequency modulation; HAAT; radio propagation

Propuesta de curvas para ajuste de PER contra ASPT en las estaciones FM de Venezuela, basada en modelo FCC $E(50,50)$ - $E(50,10)$.

Resumen.-

Este artículo analiza una anomalía observada en la normativa venezolana del servicio de radiodifusión FM, sobre la disminución requerida de la potencia efectiva radiada (PER) cuando una estación emisora posee una altura sobre el promedio del terreno (ASPT) superior a la máxima permitida de su clase de operación autorizada, consistente en que el ente regulador de la nación establece que se debe realizar el ajuste de potencia en todo caso de acuerdo a la curva de atenuación de la clase C, lo que coloca en presunta desventaja a las estaciones de las clases A y B, previstas para ofrecer una superior cobertura. Se estudia el marco legal y técnico, observando que las curvas de ajuste de potencia son del tipo “caja negra”, proponiéndose el empleo de una nueva familia de curvas de disminución de la potencia por exceso en la altura basadas en un criterio de equivalencia de radiopropagación, y diseñadas empleando las cartas de cobertura e interferencia de la FCC $E(50, 50)$ y $E(50, 10)$ para los niveles de intensidad de campo eléctrico. Se discuten los resultados y se interpretan ejemplos de aplicación.

Palabras clave: ASPT; frecuencia modulada; PER; radiodifusión sonora; radiopropagación.

Recibido: Abril 2015

Aceptado: Julio 2015

1. Introducción.

En Venezuela, una parte de las estaciones habilitadas en radiodifusión sonora (convencionales o comunitarias) emplean el método de modulación de frecuencia (FM) para la difusión abierta en VHF de mensajes de audiofrecuencia con contenidos principalmente de voz y música,

* Autor para correspondencia

Correo-e: frobledo@uc.edu.ve (Fabián Robledo U.)

suministrando información y entretenimiento a la audiencia en las localidades ubicadas dentro del área de cobertura, y en donde la premisa de no ocasionar interferencia perjudicial entre operadores habilitados es fundamental.

En VHF el terreno influye en la radiopropagación y por ende en el nivel de señal recibido en la radio FM, lo que implica que el campo eléctrico estará por debajo del valor que sería recibido en condiciones de espacio libre. Los modelos empíricos de radiopropagación en esa banda establecen que el nivel de intensidad de campo eléctrico E recibido de una estación en una cierta localidad es función de la altura sobre el promedio del terreno, $ASPT$, de la distancia a la estación d y de la potencia efectiva radiada, PER , de la componente de polarización empleada, típicamente la horizontal. A tal efecto, la curvas de propagación establecidas por la Federal Communication Commission (FCC), obligatorias para su empleo en estudios de cobertura e interferencia en la banda FM en los EE.UU., han sido tomadas como referencia al mismo efecto por la Comisión Nacional de Telecomunicaciones, CONATEL, el ente regulador de las telecomunicaciones de Venezuela, para la elaboración de los estudios requeridos con motivo de los proyectos para obtener las Habilitaciones Administrativas y/o la modificación de sus Atributos (Mudanza, aumento de potencia, cambio de clase, etc.).

La PER de una estación (dBk) es un concepto aparente que equivale a la potencia que debería irradiar una antena dipolo de media onda sin pérdidas para producir el mismo nivel de intensidad de campo eléctrico ($dB\mu$) que la antena de la estación considerada, a igual distancia de evaluación. Se determina a partir de la potencia de entrada a la antena $P_{EA}(dBk)$ y de la ganancia de la antena para la polarización horizontal, $G(dBd)$ [1,2], según:

$$PER(dBk) = P_{EA}(dBk) + G(dBd) \quad (1)$$

En relación a la $ASPT(m)$, se trata de un parámetro geométrico asociado a cada radial topográfico, trazado horizontalmente en forma polar desde la emisora, para un azimut dado medido con respecto al norte geográfico, y se calcula como la diferencia entre la altura del centro

de radiación de la antena con respecto al nivel del mar, $ACRSNM(m)$, y el nivel medio del terreno, $NMT(m)$, obtenido este último como el promedio de las elevaciones del terreno en el segmento radial topográfico ubicado entre los 3Km y los 15Km medidos desde la emisora [1, 2] como:

$$ASPT(m) = ACRSNM(m) - NMT(m) \quad (2)$$

En este sentido, y según el clásico modelo de propagación de la Federal Communications Commission (FCC) referido en la Parte 73 de sus Reglas y Regulaciones, un incremento en la PER en una estación (logrado por ejemplo mediante el aumento de la potencia del transmisor y/o de la ganancia de antena) implica un aumento proporcional en el nivel de intensidad de campo eléctrico recibido en cualquier lugar situado en torno a la estación. En consecuencia, incrementar la PER aumenta el tamaño del área de cobertura y con ello la posibilidad de generar interferencia (admisible y/o perjudicial) con otras estaciones FM, ya sea que operen en cocanal o en canales adyacentes. Debido a esto, los entes reguladores restringen la PER máxima (kW y/o dBk) que una estación FM puede poseer como figura de mérito y adicionalmente establecen un límite máximo para la $ASPT(m)$ que una estación puede alcanzar.

Este proceso en conjunto restringe el posible sobrealcance de la emisora, y se logra mediante la categorización administrativa en clases de las estaciones según la normativa, clasificadas como estaciones FM en las clases A, B y C en el caso de Venezuela, como se observa en los artículos 94, 95 y 96 del Reglamento sobre la Operación de las Estaciones de Radiodifusión Sonora [1], como se resume en la Tabla 1.

Tabla 1: Clases de estaciones FM y parámetros máximos permisibles en Venezuela.

Clase de estación	PER Máxima kW	PER Máxima dBk	$ASPT$ Máxima m
A	50	17	600
B	25	14	150
C	5	7	90

En caso de que la ubicación orográfica de la estación transmisora implique una *ASPT* promedio (calculada para múltiples radiales topográficos) superior a la máxima establecida, el ente regulador establece que deberá efectuarse una disminución de la *PER* máxima permitida, la cual se reduce conforme la *ASPT* actual exceda el valor máximo de la clase. Para ello es usual que las administraciones de telecomunicaciones suministren una familia de curvas de prorrato no lineal de la *PER* máxima vs. la *ASPT*, ya sea en forma de una curva cartesiana logarítmica o por medio de la ecuación algebraica equivalente. La FCC y CONATEL hasta la fecha no han publicado la metodología por medio de la cual construyen las referidas familias de curvas, por lo que se trata de modelos tipo “caja negra”, sin explicación fenomenológica publicada que refiera el método que justifica su diseño.

Actualmente (2015) CONATEL establece en su normativa los recaudos legales, económicos y técnicos que debe suministrar el interesado en obtener una habilitación para una estación FM, específicamente en el documento titulado Recaudos de Radiodifusión Sonora en Frecuencia Modulada [3]. Allí se indica que si una estación en proyecto (con cualquier clase A, B o C) excede la *ASPT* máxima de su clase según el reglamento (Artículo 96 [1]), deberá disminuir su *PER* máxima de acuerdo a una única y exclusiva curva, siendo ésta la que corresponde a la Clase C en el Anexo T-1 de ese documento, careciendo el referido anexo de otras curvas de reducción para las Clases A y B de estaciones, siendo la curva única de corrección referida la siguiente [3]:

$$PER_{\text{máx}} (dBk) = -18,522 \log_{10} [ASPT (m)] + 42,499 \quad (3)$$

Dado que actualmente sólo existe según CONATEL la curva de la ecuación (3) para corregir la *PER* en cualquier clase A, B o C, pero considerando que ésta se construyó basada en la clase C (como lo reconoce el ente regulador en la guía de recaudos mencionada) y cuya altura máxima es de 90m (Tabla 1), la curva produce una significativa atenuación adicional debida a los posibles excesos de *ASPT* que ocurran en

estaciones de la clase B (alturas a partir de 150m) y de la clase A (alturas a partir de 90m), pues esa curva ya viene atenuando la potencia desde los 90m de altura (máxima sólo de la clase C). Esta condición coloca en desventaja a las estaciones A y B cuya jerarquía preestablecida es afectada, en beneficio de las estaciones clase C. La referida situación anómala no se presentaría en caso de que se establecieran curvas de reducción de *PER* distintas para cada clase, con atenuaciones a partir de la *ASPT* máxima de la clase específica que se trate, como sí lo efectúa la FCC en los EE.UU, específicamente en la Parte 73 de sus regulaciones en FM.

Para ilustrar esta anomalía, por ejemplo, si una estación posee por razones orográficas sólo un 5 % de exceso en la *ASPT* máxima de su clase, la curva única de CONATEL vigente en 2015 presentada en la ecuación (3) implica que su *PER* debería disminuir de 50kW a sólo 116W si es de clase A (más de dos órdenes de magnitud), o bien de 25kW a sólo 1,5kW si es de clase B (más de un orden de magnitud), pero la reducción sería de sólo 5kW a un valor relativamente comparable de 3,9kW si la estación es clase C. En estos tres casos del ejemplo, el efecto de la atenuación normativa obligatoria de la *PER* es mucho mayor que el efecto de aumentar la *PER* debido al exceso del 5 % en la *ASPT*, en cuanto al campo eléctrico recibido; y además el área de cobertura disminuirá drásticamente en las clases A y B, pero tendrá sólo una moderada reducción para la clase C al aplicar la corrección de la norma. De ahí lo mencionado de la desventaja de las clases A y B con respecto a la clase C.

En este sentido, es oportuno resaltar que al menos hasta mediados del año 2004 CONATEL ofrecía publicado, el entonces vigente documento titulado: Guía para la obtención de las Habilitaciones de Radiodifusión Sonora y Televisión Abierta, sus Atributos y las Concesiones de Radiodifusión, fechado en marzo de 2003 [4], en donde en sus anexos 10, 11 y 12 entonces sí se presentaban tres curvas diferentes para la corrección de la *PER* máxima debido al exceso de *ASPT*, elaboradas cada una para las tres clases diferenciadas: A, B y C, respectivamente, disminuyendo la potencia a

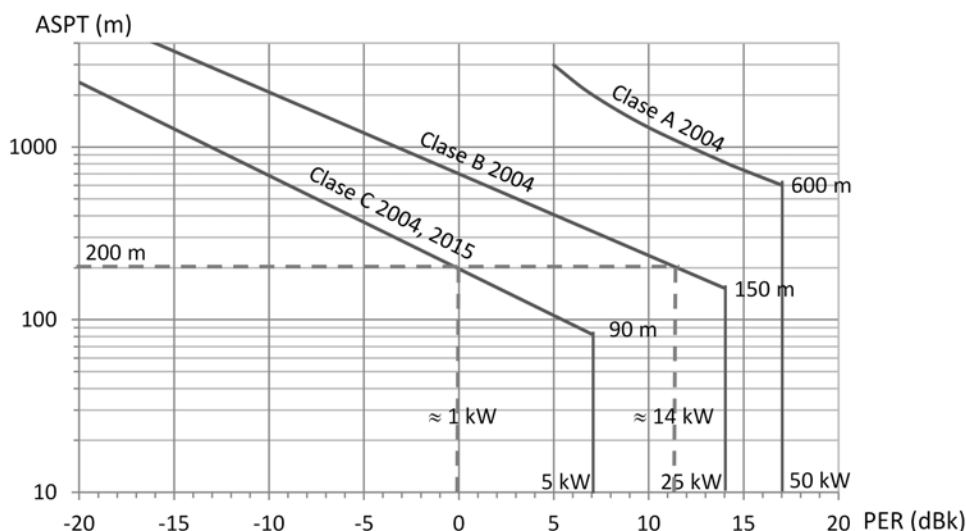


Figura 1: Curvas de corrección de PER según CONATEL, ofrecidas al menos hasta 2004. A principios de 2015 la única curva que esa entidad refiere es la de la Clase C.

partir de la altura máxima de cada clase (600m, 150m y 90m), y suministradas tanto en forma de ecuación matemática como en gráfica cartesiana trazada en papel semilogarítmico. Los anexos eran invocados desde la sección de la referida guía, denominada “Descripción de la utilización del espectro radioeléctrico”, donde se planteaba que en cada clase se usará la curva de corrección que le correspondiera, siendo estas las siguientes:

Clase A:

$$PER_{\text{máx}} (dBk) = \frac{1}{0,0230916 + 59,346 \times 10^{-6} ASPT(m)} \quad (4)$$

Clase B:

$$PER_{\text{máx}} (dBk) = 60,136 - 21,140 \log_{10}[ASPT(m)] \quad (5)$$

Clase C:

$$PER_{\text{máx}} (dBk) = 42,499 - 18,522 \log_{10}[ASPT(m)] \quad (6)$$

Adicionalmente, en la Figura 1 se suministran en su versión gráfica, con otro ejemplo ilustrativo, esta vez para una estación que posea una ASPT de 200m. Se advierte que la curva en clase C de CONATEL vigente a 2004 es idéntica a la actual

de 2015. Nótese que las curvas de clase B y clase C en la ecuación (5) y en la ecuación (6) siguen una ley logarítmica, pero la curva de la clase A de ecuación (4) se comporta según una ley distinta de tipo racional, sin que sea posible conocer aún la razón de este modelado distinto.

Cabe destacar que se observó a principios de 2015 que la única curva reglamentaria establecida por el ente regulador es la etiquetada en la Figura 1 como Clase C, donde se obliga a que las estaciones en clases A, B o C disminuyan su PER única y exclusivamente según esa curva (la más severa en atenuación). Las curvas etiquetadas Clase A, Clase B y Clase C en la Figura 1 eran las que CONATEL establecía al menos hasta 2004, pero esas trazas de la Clase B y Clase A presuntamente no están permitidas en la actualidad (2015). Adviértase, por ejemplo, que para una ASPT de 200 m y una estación Clase B la disminución de potencia exigida por CONATEL a 2015 sería desde 14dBk (25kW) a 0dBk (1kW) (Curva obligante Clase C), pero según CONATEL al menos hasta 2004 la reducción hubiera sido sólo hasta los 11,5dBk (14kW) (Curva Clase B), aproximadamente. Se trata de una severa disminución de PER en la curva aplicable a 2015, que emerge debido a los presuntos cambios en el tiempo en la normativa de CONATEL, cuyo efecto limita excesivamente

las capacidades de desarrollo de las estaciones FM convencionales en clase A y B en diversos entornos orográficos.

La situación descrita y la anomalía identificada motiva el presente estudio, el cual tiene por objetivo el diseñar un modelo actualizado para Venezuela de curvas de ajuste de *PER* vs. *ASPT* en clases A, B y C del servicio FM, que solucione el problema planteado sobre la base de un análisis físico y de ingeniería, con una metodología pertinente y auditable. A este fin, se analiza el estado normativo de la disminución de la *PER* en función de la *ASPT* de las estaciones, evaluando sus limitaciones, y se propone una actualización de las mismas que considere el modelo de propagación empírico actualizado de la FCC para FM en VHF, de manera que se compense efectivamente el efecto del incremento de *ASPT* con la justa disminución de la *PER* máxima (sin que sea indebidamente excesiva la reducción), de tal manera que se garantice que no se produce sobrealcance, pero que tampoco se exija una atenuación extraordinaria al operador FM de una clase jerárquica particular, favoreciendo la cobertura y la no interferencia, sobre la base de la fenomenología de campo. El diseño tendrá en cuenta la variabilidad estadística asociada a las curvas FCC en cuanto al porcentaje de lugares cubiertos, considerando las cartas $E(50,50)$ y $E(50,10)$ en los estimados del nivel de campo eléctrico ($dB\mu$).

Diversos antecedentes pertinentes en investigación se comentan en la sección 2, y la metodología para el diseño del modelo se describe en la sección 3. Los resultados obtenidos se suministran y discuten en la sección 4, presentándose las conclusiones del estudio en la sección 5. Finalmente se señalan las referencias bibliográficas.

2. Antecedentes.

En el ámbito del estudio de los efectos de los parámetros de potencia y altura de las estaciones FM y su normativa, cabe señalar a diversos antecedentes que incluyen a Robledo y Castañeda [5], quienes analizaron en 2015 el problema de la interferencia entre estaciones FM en Venezuela,

proponiendo la actualización de la matriz de distancias mínimas requeridas entre emisoras, diseñando un modelo que emplea a la *ASPT* y a la *PER* como parámetros, utilizando las cartas de propagación de FM-VHF de la FCC y como alternativa adicional a las de la UIT-R Rec. P.1546, comparando los resultados y estableciendo un eje para el análisis de los problemas conexos para evitar el sobrealcance, como el que se expone en el presente trabajo.

En este sentido, Guzmán [6] investigó en 2012 sobre la estandarización de los parámetros técnicos de operación de las estaciones FM con cobertura en Pichincha (Ecuador), analizando la problemática de la evasión del régimen normativo en esa localidad. En un orden similar, Mantilla, Maya y Vargas [7], analizaron en 2009 los parámetros radioeléctricos de diversas emisoras FM comunitarias de Colombia, planteando la carencia de infraestructura para la gestión a los fines de establecer normativamente sus parámetros y estandarizar las licencias, diseñando un software de gestión y control de interferencias a tal efecto, en donde la *PER* y la *ASPT* son parámetros relevantes.

Adicionalmente, Oscullo [8] realizó en 2009 el diseño de una estación FM de baja potencia para cobertura en Valle de los Chillos (Ecuador), empleando la recomendación UIT Rec. P. 370 y el software Radio Mobile, atendiendo a la normativa vigente del ente regulador (CONATEL/SENATEL) en relación a los límites de *PER* y *ASPT* para estaciones comunitarias, según sus clases. En ese mismo país. Erazo [9] completó en 2009 el estudio de la tecnología de redes de isofrecuencia y su aplicación en AM/FM para la optimización del espectro en Quito, analizando la afectación debida al ajuste de los parámetros técnicos y las interferencias, en parte debido al exceso de la potencia y la altura sobre el terreno, e interpretando las regulaciones al compararlas con las recomendaciones de la UIT.

En relación a los necesarios cambios que ocurren en el tiempo en la normativa, es oportuno referir que en 2000 la FCC de los EE.UU. creó dos nuevas clases de estaciones FM de baja potencia para cobertura local, con límites precisos de *PER*

y *ASPT*. Motivado a este hecho, Brand [10] en 2004 analizó esta controversial iniciativa en 239 estaciones licenciadas, evaluando su efecto en la diversidad de propietarios y contenidos. Esta situación es análoga a la presentada en Venezuela desde 2001, cuando se creó el marco legal de las emisoras comunitarias (de cobertura limitada en principio a un municipio), sin embargo hasta la fecha no se ha hecho pública una normativa en la que el ente regulador les asigne al menos una clase que establezca sus límites máximos de *PER* y *ASPT*, cuestión que dificulta la determinación de factibilidad de las nuevas estaciones FM convencionales, con las que deben coexistir bajo la premisa de interferencia admisible.

En este mismo orden de ideas y con el fin de evaluar la contribución de la planificación técnica al desarrollo de la radio, Pérez [11] en 2003 analizó el papel de las autoridades públicas en el desarrollo del medio de radiodifusión en FM en España, planteando la necesidad de modernizar la normativa técnica nacional para la FM con el objetivo de permitir que la radiodifusión pueda consolidarse conforme a la distribución territorial en ese país. Este proceso de actualización es análogo en su justificación al que se propone en el presente estudio. Finalmente y en el ámbito histórico, la importancia del análisis del marco normativo y técnico para el adecuado desarrollo del sector FM en Venezuela fue interpretada ya en 1985 por Bisbal [12], época en la que el número de estaciones era muy reducido, siendo pionera la Emisora Cultural de Caracas, caso que estudia ese investigador.

3. Metodología.

La metodología empleada para el diseño de una propuesta en forma de modelo de familia de curvas de atenuación de la *PER* máxima debida al exceso de la *ASPT* para el servicio FM, se soporta en el empleo de las cartas con las curvas de propagación actualizadas de la FCC definidas en la Parte 73 Radio and Television Broadcast Rules [13], que permiten obtener en el sitio de recepción el nivel de señal unitario $E(L, T)$ en $dB\mu$, donde L es el porcentaje de lugares del área

cubierta en donde se excede el nivel E , y T es el porcentaje de tiempo durante el cual se supera a éste. $E(L, T)$ depende en forma no lineal tanto de la *ASPT* (m) como de la distancia d (km) con respecto a la antena, y se considera unitario debido a que se corresponde con una *PER* de $1kW$ ($0dBk$), asociada a la componente de polarización horizontal del campo eléctrico, asumiendo que la recepción se produce a una altura h_r de $9m$ sobre el suelo [13, 14].

Las cartas FCC suponen también una ondulación del terreno promedio o factor de rugosidad H de $50m$ [13, 14, 15]. El nivel de señal esperado, $NSE(dB\mu)$ se obtiene en el punto de recepción para unas determinadas condiciones de explotación en cuanto a *PER* (dBk) calculada según ecuación (1), de *ASPT* (m) estimada de acuerdo a ecuación (2) y para una distancia $d(km)$ con respecto a la antena de la estación [2, 15], según la relación:

$$NSE(dB\mu) = E(L, T)(dB\mu) + PER(dBk) \quad (7)$$

En la Figura 2 y en la Figura 3 se suministran las cartas $E(50, 50)$ y $E(50, 10)$ de la FCC, respectivamente, consideradas también por CONATEL en Venezuela para los estudios de cobertura e interferencia [2, 3]. Ambos entes reguladores establecen que la carta con T igual a 50% se emplee para el análisis de cobertura, mientras que la carta con T igual a 10% se utilice para la validación de interferencia. Nótese que en ambas curvas si se eleva la *ASPT* se produce un aumento en $E(L, T)$ lo que implicará el subsiguiente incremento de $NSE(dB\mu)$ y en consecuencia del tamaño del área de cobertura e interferencia.

Se propone entonces que en la ecuación (7) se disminuya normativamente a la *PER* en la cantidad justa requerida para compensar el incremento del $E(L, T)$, de manera que el nivel de señal esperado NSE permanezca constante y en consecuencia no afectado por el exceso de altura. En efecto, tomando diferencias finitas en la ecuación (7):

$$NSE = E(L, T) + PER \quad (8)$$

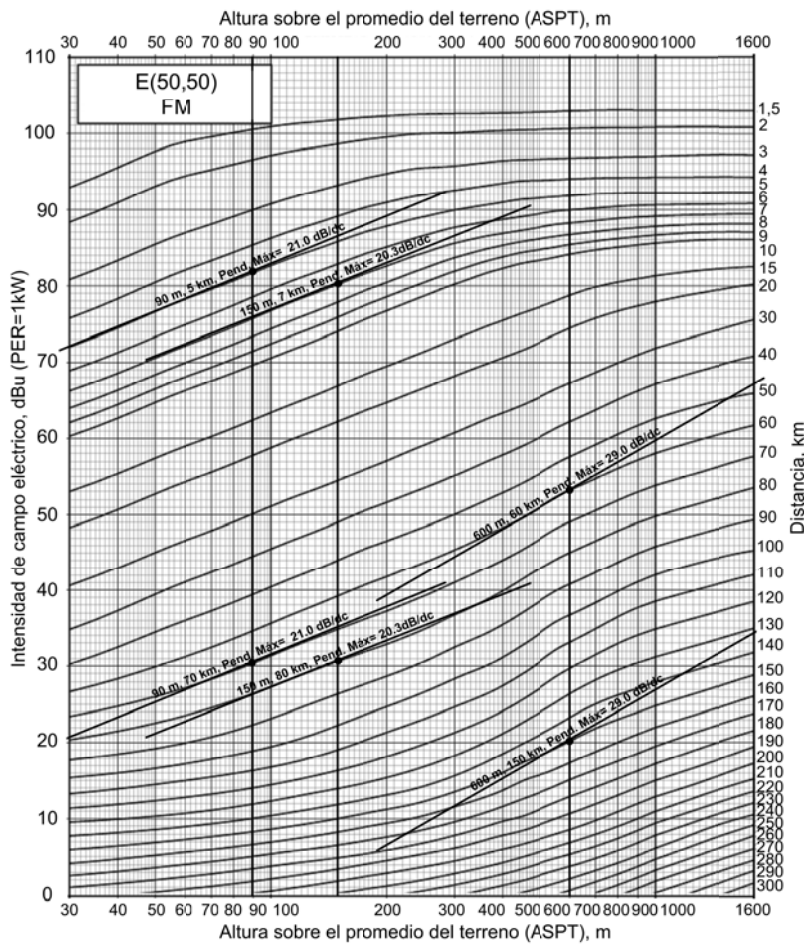


Figura 2: Carta FCC E(50,50) para cobertura. Las tangentes en los puntos de intersección se corresponden con los valores máximos de pendiente para las ASPT máximas de las tres clases. Fuente: Adaptado a partir de las Curvas de la Parte 73, Sección 73.333 de la FCC [13].

Dado que se requiere un ΔNSE nulo con el fin de evitar que el área de cobertura o interferencia no cambie de tamaño, se tendrá, de la ecuación (8):

$$PER = E(L, T) \tag{9}$$

Si se considera en las cartas FCC a la zona orográfica comprendida por el rango de distancias d donde la variación de $E(L, T)$ debida al cambio en la ASPT sea máxima (pendiente máxima en las curvas de la Figura 2 y de la Figura 3) para la ASPT máxima permitida reglamentaria de la clase, definida como $ASPT_{REF}$ (Tabla 1), se puede reducir a la PER según la ecuación (8) para que se compense exactamente este incremento supremo de $E(L, T)$, disminuyendo la potencia con respecto a la PER máxima de la clase, definida como PER_{REF} (Tabla 1), a partir de la altura nominal máxima de la clase, considerándose este criterio

como una escenario viable de compensación por radiopropagación del tipo “peor caso”, en términos de evitar el posible sobrealcance que tendría la estación si el ajuste de disminución de potencia no se efectuara.

Empleando esta premisa de diseño, advirtiendo el comportamiento logarítmico en la distancia en las cartas FCC y usando el cálculo diferencial en la ecuación (9), suponiendo variaciones no muy grandes en la ASPT (lo cual se considera válido ya que de lo contrario ello podría implicar un cambio de clase a otra donde la variación sería entonces no muy grande) y despreciando los términos de orden superior en el desarrollo en serie de Taylor en la ecuación (9), se obtiene la linealización

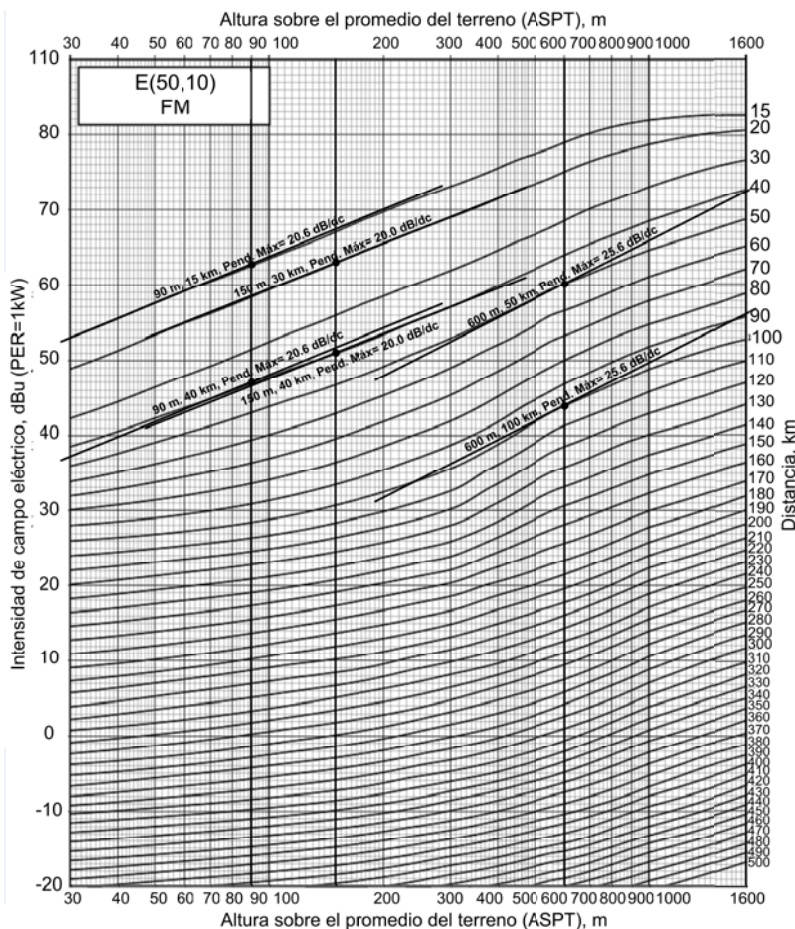


Figura 3: Carta FCC E(50, 10) para interferencia. Las tangentes en los puntos de intersección se corresponden con los valores máximos de pendiente para las ASPT máximas de las tres clases. Fuente: Adaptado a partir de las Curvas de la Parte 73, Sección 73.333 de la FCC [13].

incremental:

$$PER = \max \left[\frac{E(L, T)}{ASPT} \right]_{ASPT_{REF}} \log_{10}(ASPT) \quad (10)$$

Donde la abreviatura “máx” en la ecuación (10) significa tomar el máximo del argumento (la pendiente del campo eléctrico). Si se define a $m_{máx}$ como la pendiente máxima en dB por década (dB/dc) que se obtiene para la abscisa ASPT que corresponde a la clase que se analiza (Figura 2 para cobertura o Figura 3 para interferencia), en el rango de distancias de la carta FCC, de la ecuación (10) resulta:

$$m_{máx} \triangleq \max \left[\frac{E(L, T)}{ASPT} \right]_{ASPT_{REF}} > 0 \quad (11)$$

Nótese que en la Figura 2 y en la Figura 3 se han incluido las tres abscisas de las ASPT máximas de las estaciones FM en Venezuela: Clase A (600m), B (150m) y C(90m) y las tangentes diagonales en los puntos de intersección de las curvas FCC con esas ASPT máximas de interés se corresponden con los valores máximos de pendiente $m_{máx}(dB/dc)$, obtenidos en el rango de distancias de la carta (km) con un error máximo de 0,5dB/dc.

Seguidamente, dado que $PER = PER_{REF} \cdot PER$, de la ecuación (10) y la ecuación (11) será:

$$PER_{REF} \cdot PER = m_{máx} [\log_{10}(ASPT) - \log_{10}(ASPT_{REF})] \quad (12)$$

con lo se obtiene a partir de la ecuación (12) la expresión diseñada para la curva de ajuste PER

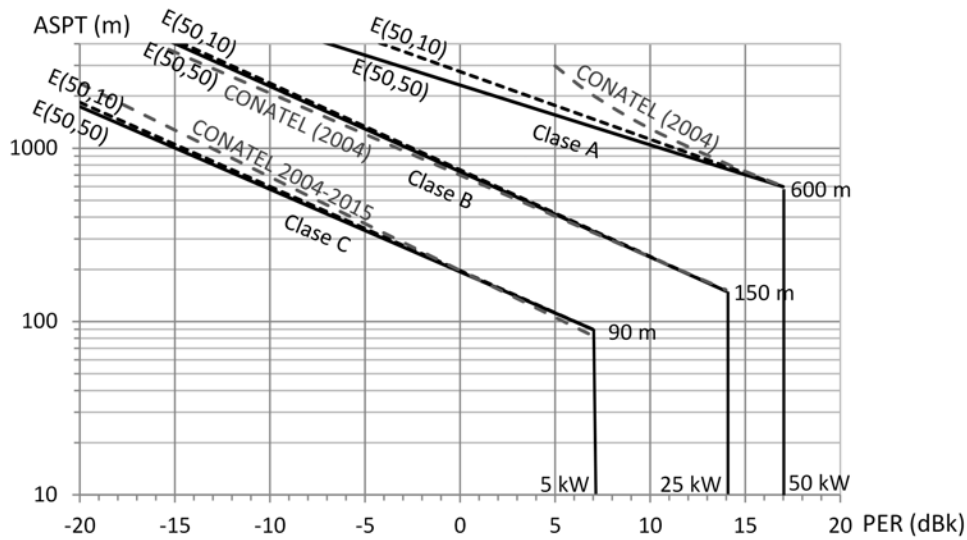


Figura 4: Curvas propuestas para el ajuste de *PER* vs. *ASPT* en el servicio FM de Venezuela.

(dBk) contra la *ASPT* (*m*):

$$PER = [PER_{REF} + m_{m\acute{a}x} \log_{10}(ASPT_{REF}) - m_{m\acute{a}x} \log_{10}(ASPT)] \quad (13)$$

y si se invierte la ecuación (13), tomando exponenciales, resulta, en forma equivalente:

$$ASPT = ASPT_{REF} 10^{\frac{-PER - PER_{REF}}{m_{m\acute{a}x}}} \quad (14)$$

La ecuación (13) y la ecuación (14) ofrecen el marco de diseño objeto del estudio, para la limitación de la *PER* contra aumentos en la *ASPT*, deducidas sobre la base empírica de las cartas FCC y con el criterio de equivalencia que implica el balance propuesto en la ecuación (9) para cada clase, con pendientes $m_{m\acute{a}x}$ obtenidas de los sitios más oportunos en las cartas, con la potencialidad de complementar a los modelos tipo “caja negra” que utiliza CONATEL y la FCC (si bien esta última entidad emplea otras clases, potencias y alturas límite para los EE.UU.).

4. Análisis y discusión de resultados.

Una vez seleccionadas las cartas actualizadas FCC *E*(50, 50) y *E*(50, 10) y adaptadas para su empleo en las clases de estaciones Venezuela (Figura 1), se procedió a aplicarles la metodología descrita en la sección 3. La razón para trabajar

con la carta *E*(50, 50) y con la *E*(50, 10) fue para obtener modelos de disminución de la *PER* tanto por el criterio de limitación del área de cobertura (50 % del tiempo), como el criterio de restringir la potencial área de interferencia (10 % del tiempo), respectivamente. Este enfoque difiere del de CONATEL y FCC, en donde las curvas propuestas de ajuste de *PER* no indican el tipo de estadística que se emplea (cobertura o interferencia).

Luego de graficar en las cartas de la Figura 2 y la Figura 3 las tres las abscisas de *ASPT* constante, correspondientes a los valores límite de las clases de estaciones FM: A (600m), B (150m) y C (90m), se analizó por rastreo en las cartas a cada una de las curvas de distancia *d* constante que las intersecan, determinándose la pendiente máxima $m_{m\acute{a}x}$ (*dB/dc*) definida según la ecuación (11) el punto de intersección, así como también el rango de variación de distancia mínima $d_{m\acute{i}n}$ a distancia máxima $d_{m\acute{a}x}$ (km) en el que está pendiente varía dentro de ± 0.5 *dB/dc* (12 % aproximado) con respecto a $m_{m\acute{a}x}$ para el resto de las curvas de *d* constante. A continuación, con esta pendiente y con los valores máximos referenciales $ASPT_{REF}$ y PER_{REF} de las clases (Tabla 1), se construyó a partir de cada carta y de acuerdo a la ecuación (13) la propuesta de las curvas de ajuste de la *PER* contra la *ASPT* objeto del estudio, diseñadas para

Tabla 2: Curvas propuestas de ajuste de PER vs. $ASPT$ para limitación de cobertura, basadas en la carta FCC $E(50, 50)$.

Clase	PER_{REF} (kW)	PER_{REF} (dBk)	$ASPT_{REF}$ (m)	$m_{m\acute{a}x}$ (dB/dc)	$d_{m\acute{i}n}$ (km)	$d_{m\acute{a}x}$ (km)	Curva PER (dBk) vs. $ASPT$ (m)
A	50	16,99	600	29,0	60	150	$PER = 97,556 - 29,0\log_{10}ASPT$
B	25	13,98	150	20,3	7	80	$PER = 58,154 - 20,3\log_{10}ASPT$
C	5	6,99	90	21,0	5	70	$PER = 48,029 - 21,0\log_{10}ASPT$

Tabla 3: Curvas propuestas de ajuste de PER vs. $ASPT$ para limitación de interferencia, basadas en la carta FCC $E(50, 10)$.

Clase	PER_{REF} (kW)	PER_{REF} (dBk)	$ASPT_{REF}$ (m)	$m_{m\acute{a}x}$ (dB/dc)	$d_{m\acute{i}n}$ (km)	$d_{m\acute{a}x}$ (km)	Curva PER (dBk) vs. $ASPT$ (m)
A	50	16,99	600	25,6	50	100	$PER = 88,110 - 25,6\log_{10}ASPT$
B	25	13,98	150	20,0	30	40	$PER = 57,501 - 20,0\log_{10}ASPT$
C	5	6,99	90	20,6	15	40	$PER = 47,247 - 20,6\log_{10}ASPT$

su potencial empleo en el servicio FM, resultando las curvas cuya fórmula algebraica se suministra en la Tabla 2 cuando se emplea $E(50, 50)$, y en la Tabla 3 al utilizar $E(50, 10)$.

En la Figura 4 se comparan los resultados de los dos nuevos modelos basados en las cartas FCC $E(50, 50)$ y $E(50, 10)$ suministrados en la Tabla 2 y en la Tabla 3, con los modelos ya referidos de CONATEL, tanto en su curva única vigente empleada en 2015 (correspondiente a clase C pero que el ente regulador declara como de uso obligatorio también para Clase A como B), así como también las curvas que ofrecía CONATEL en 2004, presuntamente no vigentes actualmente, pero que correspondían en su origen a las tres clases diferenciadas A, B y C, situación consistente con la jerarquía del reglamento. En la Figura 4 se emplean las etiquetas $E(50, 50)$ y $E(50, 10)$ con el fin de indicar de donde provienen las curvas propuestas (del modelo de cobertura o de interferencia).

Se observa en la Figura 4 que en la Clase A y en la Clase C los resultados para el cálculo de la PER máxima del modelo propuesto son menos exigentes en cuanto a la disminución de la potencia, al compararlos con el modelo establecido por CONATEL, pero son más severos en el caso de la Clase B. Nótese que en la clase A el modelo propuesto por cualquiera de

las dos curvas de acuerdo a $E(50, 50)$ o $E(50, 10)$ está significativamente por debajo de la curva de CONATEL de 2004 definida para esa clase.

Como ejemplo ilustrativo, se plantea el caso de tres estaciones hipotéticas, que operen en clases A, B y C, cada una de ellas con una $ASPT$ que posea un exceso del 20 % con respecto a la $ASPT_{REF}$ máxima de la clase. Se calculó en cada caso la nueva PER máxima permitida, de acuerdo a los cuatro modelos bajo estudio:

- El modelo de CONATEL de 2004 (no vigente).
- El modelo de CONATEL vigente en 2015.
- El modelo diseñado propuesto, basado en cobertura $E(50, 50)$ (Tabla 2) y
- El modelo propuesto basado en interferencia $E(50, 10)$ (Tabla 3).

Se determinó la nueva PER máxima y su porcentaje de variación con respecto al valor nominal máximo de la clase, presentándose los resultados en la Tabla 4.

Se observa en la Tabla 4 que para el exceso de 20 % en la $ASPT$ el modelo vigente de CONATEL a 2015 produce una severa disminución de PER en clase A, reduciendo el máximo de potencia desde $50kW$ hasta sólo unos $90W$ (reducción del 99,8 % o $27,4dB$, aproximadamente), así como también en clase B, disminuyendo desde los $25kW$ hasta unos $1,2kW$ (95,3 % o $13,2dB$), mientras que en

Tabla 4: Ejemplo ilustrativo de estimación de PER máxima para estaciones FM con un 20 % de exceso en su ASPT. Se presentan la PER original, la nueva PER para la altura en exceso y el porcentaje de variación de la PER.

Clase	PER_{REF} , kW	Modelo							
		CONATEL 2004 (No vigente)		CONATEL 2015 (Vigente)		Propuesta según FCC E(50, 50)		Propuesta según FCC E(50, 10)	
		PER, kW	%	PER, kW	%	PER, kW	%	PER, kW	%
A	50	33,1	33,9	0,09	99,8	29,5	41,1	31,3	37,3
B	25	17,6	29,5	1,18	95,3	17,3	30,9	17,4	30,6
C	5	3,1	29,1	3,05	39,1	3,4	31,8	3,4	31,3

clase C ese modelo es más tolerante, reduciendo la PER sólo desde $5kW$ a unos $3,1kW$ (39,1 % o $2,1dB$), cuestión que se espera dado que es la clase adecuada a esa curva de atenuación.

Tómese en cuenta que la disminución en dB de la PER se traduce en una reducción idéntica en el campo NSE de acuerdo a la ecuación (9). En consecuencia, las estaciones A y B quedarían operando con la normativa actual de CONATEL a 2015 en alta desventaja en comparación con la estación clase C, que pasaría ahora a tener la mayor cobertura, dada su altura, lo que contraviene el espíritu de la estratificación en clases del reglamento.

Ésta no sería la situación según el modelo de CONATEL que estaba vigente en 2004 de acuerdo a los resultados, dado que las reducciones de PER en la Tabla 4 se encuentran aproximadamente en el entorno del 33,9 % (clase A) al 29,1 % (clase C), con respecto al valor de referencia, manteniéndose la jerarquía de las clases en cuanto a su capacidad de potencia y en consecuencia, de cobertura. No ha sido posible identificar las razones técnicas por las cuales el ente regulador eliminó sus curvas de corrección de PER para Clase A y Clase B de su normativa.

En relación a los dos modelos propuestos del estudio incluidos en la Tabla 4, basados en FCC E(50, 50) y FCC E(50, 10), se observa que producen resultados consistentes con la jerarquía preestablecida de las clases, estando la reducción de PER para el ejemplo aproximadamente entre 41,1 % (clase A) y un 31,8 % (clase C) cuando se emplean las curvas diseñadas en la investigación

basadas en E(50, 50) a los fines de limitar en relación a la cobertura, o bien entre un 37,3 % (clase A) y un 31,3 % (clase C) de reducción cuando se utilizan las curvas basadas en E(50, 10), para limitar en el sentido de la interferencia. Adviértase que las restricciones más severas de potencia se producen en el caso de empleo de E(50, 50), al compararlas con E(50, 10), con un rango de variación máximo inferior al 10 % entre ellas, luego de analizar todas las clases.

5. Conclusiones.

Luego de completar el estudio y analizar los resultados obtenidos de la sección 4 se dispone en la Tabla 2 y en la Tabla 3 de un modelo propuesto para el ajuste de la PER dado un exceso en la $ASPT$ de una estación FM en Venezuela. El modelo, basado en las cartas de propagación FCC VHF-FM de la Parte 73, está completamente definido en cuanto a su criterio y origen fenomenológico, construido sobre la base empírica estadística de radiopropagación, y es distinto a los modelos tipo “caja negra” preexistentes establecidos por entes reguladores como CONATEL y la propia FCC.

Se ofrecen además en la propuesta dos opciones para evaluación: La relacionada con la limitación de PER con el objetivo de reducir la cobertura de una estación (Curvas de ajuste de la Tabla 2), así como también la limitación de PER con el objetivo de disminuir la interferencia entre estaciones (Curvas de ajuste de la Tabla 3), siendo la restricción menos exigente para el operador FM la de este último caso. Decidir sobre la aplicación

de uno u otro modelo correspondería a la política administrativa soportada técnicamente del ente regulador, con compromiso entre la reutilización y promoción del servicio FM y la minimización de la interferencia perjudicial.

El modelo propuesto está sintonizado para efectuar las correcciones alrededor de las *ASPT* máximas de referencia establecidas reglamentariamente para las tres clases de las estaciones FM clase A, B y C, sobre la base de la pendiente máxima obtenida (dB/dc) al explorar el rango de las distancias, por lo que establece una situación de peor caso que limita el posible sobrealcance en el rango de distancias típicas cubiertas por una estación FM al exceder la *ASPT* máxima de la clase (algunas decenas de km, dependiendo de la rugosidad del terreno y de la presencia de obstrucciones orográficas o urbanas). La aproximación de linealización de la ecuación (10) tomada en el punto estático adecuado es asertiva en primera instancia, dado que un incremento excesivo de altura implicaría un cambio de clase.

Uno de los elementos significativos del modelo es que propone curvas separadas de corrección para cada una de las clases A, B y C, como establecía CONATEL al menos hasta 2004, pero en donde en la actualidad (2015) esa entidad presuntamente designa sólo una curva válida a tal efecto, la cual denomina también como de la clase C y que coincide con la curva de la clase C de 2004, pero obligándose en la versión de 2015 que los excesos de *ASPT* en clase A y B se corrijan con la curva clase C, la cual empieza a disminuir *PER* según la ecuación (3) a partir de los 90m, por lo que las nuevas *PER* máximas permitidas a partir de 150m (clase B) y de 90m (clase A) estarán ya significativamente atenuadas al apenas sobrepasarse estas alturas (por ejemplo, en 1 m de más), pudiendo interpretarse que esta decisión del ente regulador se aplicaría con el fin de restringir severamente la diferencia de cobertura entre las estaciones para valores de *ASPT* mayores que los nominales, lo que homogeniza las clases, disminuyendo la jerarquía entre estas.

Las curvas propuestas en el estudio estarían, por el contrario, acordes con el espíritu del reglamento señalado [1] en donde se establece y promueve

la existencia de estaciones de diferentes clases destinadas expresamente a tener diversos rangos jerárquicos de cobertura que podrían calificarse como moderados para clase C, intermedios para clase B y grandes para clase A.

En curvas sugeridas en la Tabla 2 y en la Tabla 3 pudieran considerarse también las estaciones FM Comunitarias en la nación, estimándose conveniente normalizar los estudios de interferencias de las estaciones FM tanto convencionales como comunitarias, así como también que la normativa y/o el ente regulador asigne una clase con *PER* y *ASPT* máximas permitidas a las estaciones comunitarias, elementos técnicos que no están especificados en el reglamento correspondiente [16], dado que la naturaleza técnica es similar y considerando su coexistencia en múltiples localidades a servir, facilitando la verificación de factibilidad de las nuevas estaciones que surjan en ambos servicios.

Estudios posteriores podrían realizarse para hacer pruebas adicionales del modelo, y en una etapa subsiguiente sería viable considerar la elaboración del primer modelo endógeno de propagación para la banda FM de VHF en Venezuela, basado en mediciones de intensidad de campo eléctrico y su posterior tratamiento estadístico, realizadas en diversos climas y regiones topográficas del territorio nacional, e incluyendo tanto la polarización horizontal (la única con la que trabaja el modelo FCC), como la polarización vertical y la polarización circular, y analizando el efecto del factor de rugosidad y las obstrucciones en la propagación.

La propuesta planteada en esta investigación pudiera propiciar el continuar con el crecimiento racional del uso del servicio FM, maximizando el número de estaciones admisibles en una región geográfica dada, con un plan gradual previo estudio y pruebas de aplicación, abriendo el camino a lo que será el reemplazo o complemento de este sistema de radiodifusión, posiblemente por medio de la radio digital, cuando ese servicio se implemente en el país.

Referencias

- [1] República de Venezuela. Decreto N° 2.771. Reglamento sobre la operación de las estaciones de radiodifusión sonora. *Gaceta Oficial de la República de Venezuela*, 4.530 Extraordinario:1–35, 1993.
- [2] Ministerio de Transporte y Comunicaciones. Instructivo técnico para estaciones de radiodifusión sonora en F.M., 1977.
- [3] CONATEL. Recaudos de radiodifusión sonora en frecuencia modulada, 2014.
- [4] CONATEL. Guía para la obtención de las habilitaciones de radiodifusión sonora y televisión abierta, sus atributos y las concesiones de radiodifusión, 2003.
- [5] F. Robledo and I. Castañeda. Tech note; proposal for a matrix of minimum distances between FM broadcasting stations based on the FCC and ITU–R F(50, 50)–F(50, 10) charts. *Revista Ingeniería UC*, 22(1):110–119, 2015.
- [6] J. Guzmán. Estandarización de los parámetros técnicos de operación de las estaciones de radiodifusión FM con cobertura en la provincia de Pichincha. Trabajo Especial de Grado, Departamento de Eléctrica y Electrónica, Escuela Politécnica Del Ejército, Sangolquí, Ecuador, 2012.
- [7] É. Mantilla, S. Maya y E. Vargas. Parámetros telemáticos en emisoras comunitarias: software de gestión. *Visión Electrónica: algo más que un estado sólido*, 3(2):106–116, 2011.
- [8] F. Oscullo. Estudio y diseño de una estación de radio fm de baja potencia para la implementación en el Cantón Rumiñahui. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería Electrónica. ESPE. Sede Sangolquí, Ecuador, 2009.
- [9] H. Erazo. Estudio y análisis de la tecnología de redes de frecuencia única (isofrecuencia), y su aplicación a la radiodifusión en las bandas de AM y FM para la optimización del espectro electromagnético en la ciudad de Quito. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Escuela Politécnica Nacional, Ecuador, Abril 2009.
- [10] K. Brand. The, rebirth of low-power FM broadcasting in the US. *Journal of Radio Studies*, 11(2):153–168, 2004.
- [11] P. Baquero Pérez. Contribución de la planificación técnica al desarrollo de la radio. *Revista Latina de Comunicación Social*, 6(56b):1, 2003.
- [12] M. Bisbal. La frecuencia modulada, su reglamentación y la emisora cultural de Caracas. *Biblioteca de Comunicación*, 49-50:31–52, Abril 1985.
- [13] Federal Communications Commission. Radio and Television Broadcast Rules. 47 CFR Part 73, Subpart B–FM Broadcast Stations, 73.310 FM Technical Definitions, 2012.
- [14] G. Jones, D. Layer and T. Osenkowsky. *National Association of Broadcasters Engineering Handbook: NAB Engineering Handbook*. Taylor & Francis, 2013.
- [15] I. Castañeda. Cálculo numérico de curvas iso-nivel para la intensidad de campo eléctrico en señales de radiodifusión y televisión. Trabajo de Ascenso, Escuela de Ingeniería Eléctrica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela, 1980.
- [16] República Bolivariana de Venezuela. Reglamento de radiodifusión sonora y televisión abierta comunitaria de servicio público, sin fines de lucro. *Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela*, 37359:1–9, enero 2002.

Characterization of traffic for the design of pavements in urban areas. Cases: streets and avenues of the municipalities San Diego and Naguanagua of the Carabobo state, Venezuela.

Arístides R. Trillo L.*

Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

Abstract.-

The urban road network, is one of the props of the city's infrastructure, therefore its quality happens to be a fundamental aspect. The stage of the design represents the first phase in the life a of pavements structures; in this respect, the correct estimation of traffic loads is a basic factor. The principal intend of the investigation, is to offer statistical information for the design of pavements in urban areas, based on the information obtained throughout two years in the metropolitan area of the city of Valencia in the Carabobo state; this document, offers the results of the first stage of the investigation, with information of the municipalities of San Diego and Naguanagua. In total 371.854 vehicles were assessed in 27 streets and avenues of the municipalities mentioned using manual counts of 8 and 12 hours. The results, are shown in tables that allows projection of traffic characteristics on urban roads with similar characteristics to the ones here considered.

Keywords: urban traffic; low volume of traffic roads; urban pavements.

Caracterización del tránsito para el diseño de pavimentos en zonas urbanas. Casos: calles y avenidas de los municipios San Diego y Naguanagua del estado Carabobo, Venezuela.

Resumen.-

La red vial urbana, es uno de los pilares de la infraestructura de las ciudades, por ende su calidad pasa a ser un aspecto fundamental. La etapa del diseño representa la primera fase de la vida de una estructura de pavimentos en función de la cual se determinará la durabilidad de la misma; en este sentido, la correcta estimación de las cargas de tránsito es un factor primordial. El objetivo principal de la investigación, es ofrecer información estadística para el diseño de pavimentos en zonas urbanas; partiendo de la información recabada a lo largo de dos años en el área metropolitana de la ciudad de Valencia en el estado Carabobo. Este documento, ofrece los resultados de la primera etapa de la investigación, con datos de los municipios San Diego y Naguanagua. En total se contabilizaron 371.854 vehículos en 27 calles y avenidas de los municipios mencionados a través de conteos manuales de 8 y 12 horas de duración. Los resultados, se muestran en tablas que permiten proyectar las características del tráfico que tendrá una vialidad urbana en condiciones de servicio similares a las que aquí se presentan.

Palabras clave: transito urbano; vías de bajo volumen de tráfico; pavimentos urbanos.

Recibido: Abril 2015

Aceptado: Mayo 2015

*Autor para correspondencia

Correo-e: veneconsult2410@gmail.com (Arístides R. Trillo L.)

1. Introducción.

En las ciudades modernas, el concepto de movilidad está íntimamente ligado con la posibilidad que los ciudadanos puedan acceder de manera igualitaria a sistemas de transporte masivo de cali-

dad; este concepto, le otorga un papel protagónico al transporte público, específicamente al autobús. En países como Venezuela, con una infraestructura vial limitada y antigua, el autobús se presenta como la primera y tradicional opción de transporte masivo, pero, con grandes limitaciones operativas y de prestación de servicio, en parte motivado a la condición de los pavimentos por los cuales transita [1].

Con relación a los medios de transporte más utilizados en las ciudades latinoamericanas, el estudio “Observatorio de movilidad urbana para América Latina” de la CAF [2], realizado en 15 áreas metropolitanas de nuestro continente, revela los siguientes aspectos resaltantes:

- El transporte colectivo se utiliza en la mayor cantidad de viajes (43,1 %), mientras que los viajes no motorizados y los viajes con vehículos de uso privado tienen, cada uno, un porcentaje cercano al 28 % del total.
- El transporte colectivo predomina en 9 de las 15 ciudades estudiadas y es superior al 50 % en Bogotá, Caracas, Ciudad de México, Lima y Montevideo.
- Cuando se distribuyen los viajes realizados entre cada uno de los tipos de vehículos de transporte colectivo se observa que el autobús estándar, los micro y minibuses son responsables de la mayor parte de los viajes (68,4 millones de viajes al día) y todos los vehículos sobre ruedas corresponden al 85 % del total. Esto sucede especialmente en ciudades como Ciudad de México, Bogotá, Lima y Montevideo.
- Al transporte sobre rieles corresponden 14,0 millones de viajes al día, lo que representa un 15 % del total de viajes diarios. Destacándose la infraestructura de Buenos Aires, Ciudad de México, Rio de Janeiro y Sao Paulo.

De este estudio, se desprende que el futuro de la movilidad en América Latina se basa en el transporte público y por lo tanto, la infraestructura vial es en un elemento definitorio de las dinámicas

de desarrollo [3]. Esto, visto desde esta óptica, indica que la calidad de los pavimentos de las calles de nuestras urbanizaciones y barrios, afecta al menos al 50 % de la población venezolana. Lo que ubica a la infraestructura vial de las ciudades como un elemento central para la promoción del desarrollo, mejora de la calidad de vida y de la productividad.

Este estudio, muestra un resumen de los resultados obtenidos en los conteos manuales realizados entre los años 2014 y 2015 en calles y avenidas de los Municipios San Diego y Naguanagua del estado Carabobo en Venezuela (Tabla 1).

2. Desarrollo de la investigación.

El objeto de esta investigación, es ofrecer información estadística que pueda servir para los proyectos de pavimentación a ser desarrollados en zonas urbanas. Este precepto, permite que la investigación encaje en el paradigma positivista, debido a que el proceso de recolección de información se realizará en un laboratorio a escala real que es la ciudad, en el cual se mide y observa el fenómeno en estudio que en este caso es el tráfico, y a través de procesos empíricos se ofrece información, que puede ser usada en proyectos de ingeniería de pavimentos.

De este estudio, toda la “data” y “resultados” serán medibles, repetibles y verificables en cualquier ámbito con similares características. La investigación está enmarcada en un tipo de investigación descriptiva, ya que se caracterizará un hecho o fenómeno, con el objetivo de establecer su estructura o comportamiento.

El tipo de investigación se puede definir como no experimental, puesto que no serán manipulados los fenómenos observados, por el contrario estos serán observados y posteriormente analizados tal como se dan en su contexto natural.

La técnica de recolección de información será a través de investigación de campo. La población, está representada por los vehículos que transitan en las calles y avenidas seleccionadas de los municipios San Diego y Naguanagua de la ciudad de Valencia. La muestra, se refiere a los vehículos livianos y pesados que circulan en un lapso

establecido y en días representativos para la construcción del Promedio Diario de Tránsito (PDT).

Esta publicación representa la primera fase de la investigación, en ella se han incluido los datos de dos municipios del área metropolitana de la ciudad de Valencia y datos estadísticos con relación a: variables de tránsito, importancia del desarrollo urbano y el tránsito urbano, promedio diario de tránsito, porcentaje de vehículos pesados y tipología de vehículos pesados para el diseño de pavimentos. En una segunda fase, se espera poder profundizar en aspectos como: Factor Camión, factor de medición horaria específico para calles y avenidas urbanas, tasa de crecimiento vehicular y periodo de diseño.

3. Referencias teóricas.

En los estudios que a continuación se presentan como referencias de esta investigación, se focalizan aspectos esenciales como: calidad de vida en las ciudades, movilidad vial, calidad de los pavimentos, impacto socioeconómico de la red vial urbana y la importancia de la información estadística vial para la proyección ideal de obras de pavimento.

En primer lugar hay que mencionar a G. Corredor; en el año 2011, publica la última revisión de su libro *Apuntes de Pavimentos Volumen 1* [4]. Los datos suministrados por esta investigación representan la estadística más aceptada relacionada con la caracterización del tránsito para el diseño de pavimentos en Venezuela. En este libro, el autor, reconoce que dicha variable es la más importante en el diseño de pavimentos y a la vez la menos estudiada:

“El Ingeniero de Pavimentos con frecuencia se enfrenta con la dificultad de no disponer de la información de tránsito actualizada para los proyectos de diseño estructural de pavimentos que debe realizar. Esta información, por otra parte, no es, generalmente, recolectada por los Organismos Públicos responsables de esta actividad, y en consecuencia, no es ni procesada ni suministrada a los interesados. El Ingeniero de Pavimentos debe recurrir, por lo tanto, a obtener directamente

la información de campo, de la cual pueda obtener la información que será una de las variables independientes más importante en el momento de su diseño; no dispone, sin embargo, de los recursos de tiempo o medios técnicos que le permitan recolectar los registros de campo, especialmente en lo referente al pesado de los vehículos de carga, y su única solución es recurrir a valores estadísticos que le permitan simular las condiciones de carga en su proyecto específico”.

Su último trabajo, ha sido desarrollado con base en la estadística recabada entre los años 2002 y 2008 con un total de 213.387 vehículos.

Paralelamente, Jugo [5] ha dirigido investigaciones relacionadas con los costos asociados a obras de pavimentación y su impacto en los usuarios. Su último trabajo titulado: *¿Cuánto cuesta tener malos pavimentos?*, muestra la importancia y efecto de la condición de la red vial sobre la calidad de vida de los ciudadanos. Esta investigación, entre otros aspectos, muestra como los costos asociados a operación vehicular, tiempo de viaje, accidentes, confort, congestión y ruido, representan la parte más importante de la estructura de costos en el ciclo de vida de los pavimentos de la red vial urbana y extraurbana. Prueba de esto es la estadística del Banco Mundial que indica que en un camino con al menos 50 vehículos diarios de circulación, los costos de operación serán mayores que la suma de los costos de construcción inicial y de conservación durante su vida útil.

A los efectos de la presente investigación, la movilidad urbana, se presenta como el marco de referencia para los objetivos de calidad vial que se requieren en las ciudades. En primera instancia se puede hacer referencia a Herrera [6], quién muestra la realidad con una perspectiva moderna de la movilidad en el mundo y especialmente en Latinoamérica. En este, la autora, pone de manifiesto la importancia de la equidad en la utilización del espacio público haciendo énfasis en que las ciudades deben hacer esfuerzos por priorizar la utilización de transportes públicos masivos, como por ejemplo autobuses.

En el mismo orden de ideas, Torres [7] expresa aspectos relevantes y datos estadísticos significativos de la movilidad urbana en el Área

Metropolitana de Valencia. De este trabajo resaltan los siguientes planteamientos:

- Hacer el diagnóstico de los problemas de movilidad de la comunidad.
- Conocer las características geométricas de la red vial principal, disponer de conteos vehiculares y peatonales, modelar el tránsito vehicular en la red vial, conocer las horas picos y niveles de servicio en las intersecciones.
- Regular la circulación de los vehículos pesados y distribución de mercancías.
- Realizar estudio de Transporte Público, en cuanto a conteos, encuestas, análisis de accesibilidad en las paradas y diseño deficiente de las mismas, cambios intermodales, cobertura y transitabilidad en la red vial.

En este mismo trabajo F. Torres, indica lo siguiente que para el año 2012:

- En Valencia, se hacen 3.169.000 viajes/diarios, considerando cualquier modo de transporte.
- El número de viajes que se realizan en transporte público es de 1.965.000 viajes/diarios (62 %).
- En la zona sur de Valencia, se tiene un uso del transporte público del 76 %.

4. Cargas para el diseño de pavimentos en vías urbanas.

Según la AASHTO Guide for Design of Pavement Structures [8], el tráfico para el diseño de pavimentos se basa en los ejes equivalentes de 18.000 libras (18 kips) que se esperan durante el período de diseño de la estructura.

La determinación de los ejes equivalentes en el período de diseño se obtiene mediante la Ecuación 1

$$EEt = PDT \%VP(FC)fds(fuc)D(F), \quad (1)$$

donde,

EEt = ejes equivalentes totales en el período de diseño,

PDT = Promedio Diario de Tránsito,

$\%VP$ = porcentaje de vehículos pesados del total del PDT ,

FC = Factor camión de la distribución de vehículos pesados,

fds = Factor de distribución por sentido,

fuc = Factor de utilización del canal de diseño,

D = número de días en los cuales se acumulan los ejes en el primer año del período de diseño,

F = factor de crecimiento,

$F = ((1 + Tc)^n - 1)/Tc$,

Tc = Tasa de crecimiento vehicular,

n = número de años del período de diseño.

En el ámbito urbano, se presenta un fenómeno importante desde el punto de diseño estructural de pavimentos y lógicamente en cuanto a la determinación de cargas de diseño; esto se refiere a la magnitud de los ejes equivalentes; en calles y avenidas de las ciudades los ejes equivalentes totales son significativamente inferiores a los que se generan en las grandes autopistas. En Venezuela el Instituto Venezolano del Asfalto (INVEAS), establece que una vialidad cuyas cargas de diseño para pavimentos sea menor de 2 millones de ejes equivalentes en el período de diseño (2.000.000 EE) debe calificarse como de bajo volumen de tráfico, y aquellos casos que superen este valor se denominan de medio o alto volumen de tráfico, esta clasificación se propone con la finalidad de adecuar los procesos de diseño y construcción de la estructura de pavimento a los requerimientos de cada caso en particular tal como lo propone la AASHTO. Uno de los objetivos de esta investigación es suministrar el marco referencial para vías clasificadas como de bajo volumen de tráfico ubicadas en ámbito urbano.

Un aspecto que se debe tener en cuenta, es que cualquier información de tránsito que se utilice para la determinación de los ejes equivalentes en el diseño de pavimentos debe ser confiable y representativa de la vía en estudio. De lo anterior se desprenden dos escenarios posibles, el primero relacionado con programas de mantenimiento y rehabilitación de vías existentes, y el segundo,

relacionado con vías nuevas en zonas urbanas. En estos casos, generalmente la información de tránsito no está disponible y se debe recurrir a valores estadísticos que cumplan con el criterio de confiabilidad que exige el diseño.

Las vías objeto de la presente investigación, se caracterizan por estar ubicadas en ámbito urbano residencial y en zonas de uso mixto, con comercios medianos y pequeños. Los conteos fueron realizados, durante un día laborable de la semana (lunes a viernes) y un día no laborable de la semana (sábado); y como ya se dijo, no incluye vías urbanas de de tráfico medio a pesado.

5. Resultados.

Durante la investigación se tomaron datos de un total de 27 calles y avenidas de la ciudad de Valencia [9, 10, 11], como parte de la línea de investigación sobre datos del tránsito, del departamento de Vías de Comunicación de la Universidad de Carabobo. La Tabla 1 muestra un resumen de los casos estudiados.

Tabla 1: Vialidades Urbanas Estudiadas.

Municipio	Zona	Calle avenida
Naguanagua	Las quintas	5
	La campiña	5
	Tazajal	3
San Diego	Este	8
	Oeste	6
Total de calles avenidas		27

Promedio Diario de Transito (PDT).

Los conteos realizados en la presente investigación, se llevaron a cabo siguiendo el criterio de conteos de corta duración descrito por Corredor [4], según el cual, se establecen como válidos para la determinación del PDT, conteos con rangos horarios de 8 y 12 horas en los cuales la cantidad y composición vehicular serán representativos de las 24 horas del día; tomando en cuenta el día

laborable y el día no laborable ecuaciones (2) y (3).

$$CV24H = CVC/FMH \quad (2)$$

$CV24H$ = Cantidad de Vehículos por cada Día de Conteo durante 24 Horas,

CVC = Cantidad de Vehículos del conteo en el rango horario establecido,

FMH = Factor de Medición Horaria.

$$PDT = \frac{(5)CV24H_{lab} + (2)CV24H_{nolab}}{7} \quad (3)$$

$CV24H_{lab}$ = Cantidad de Vehículos para Días laborables durante 24 Horas,

$CV24H_{nolab}$ = Cantidad de Vehículos para Días no laborables durante 24 Horas.

Tabla 2: Promedio diario de tránsito (PDT) según la ecuación (4).

Vía	Sentido 1	Sentido 2
Av. La Esmeralda Oeste-1	7.573	10.198
Av. La Esmeralda Oeste-2	9.713	12.459
El Remanso	15.266	16.003
Valle de Oro	9.476	7.343
Av. 97 - Feo La Cruz	8.427	11.072
Av. 102	13.873	13.362
Promedio total	11.230	

Tabla 3: Promedio diario de tránsito (PDT) de las calles estudiadas en el Municipio San Diego.

Calle	Sentido 1	Sentido 2
Bosqueserino	914	1.083
Morro II	5.919	6.274
Calle 162-La Esmeralda	2.124	2.018
Calle 179-La Esmeralda	4.923	6.303
Principal - Tulipan	4.464	2.851
Valle Verde	6.530	7.886
Morro I	4.963	4.115
Los Jarales	5.255	4.240
Hospitalito CSUR	5.098	4.282
Hospitalito AV-02	1.510	2.575

Las Tablas 2, 3 y 4 muestran los valores del PDT, por tipo de vías (calles y avenidas). Como se observa, en las vías que fueron incluidas en el presente estudio, se obtuvo un PDT promedio por

Tabla 4: Promedio diario de tránsito (PDT) de las calles estudiadas en el Municipio Naguanagua.

Calle	Sentido 1	Sentido 2
Calle 175	5.538	5.962
Calle 175 PASEO	4.389	7.843
Calle 174	6.844	5.224
Calle 174 - CRISTAL	4.625	6.837
Calle 194	3.501	5.350
Calle Carupano Sur	1.200	1.489
Calle Carupano Norte	1.060	1.197
Calle 196	4.051	5.957
GC. Norte	3.812	3.069
GC. Sur	2.782	2.282
GC. C.C. Unicenter	3.295	2.524

sentido de circulación de 11.230 y en el caso de las calles para todo el conjunto de San Diego y Naguanagua se obtuvo un PDT promedio de 4.099.

$$PDT = \text{conteo}/FMH \quad (4)$$

$$FMH_{\text{conteos de 8 horas}} = 0,504,$$

$$FMH_{\text{conteos de 12 horas}} = 0,754.$$

Nota: el término avenidas, a los efectos del presente estudio, corresponde a vías que unen diferentes zonas urbanas, comúnmente denominadas colectoras y que presentan un PDT calculado entre 10.000 y 16.000 vehículos en al menos un sentido de circulación.

Tabla 5: Prueba F para varianzas de dos muestras (PDT por sentido) en calles y avenidas.

	Avenida	Calle
Media	11230,4231	4098,954928
Varianza	8629324,86	3876091,466
Observaciones	12	42
Grados de libertad	11	41
F	2,22629547	
P($F \leq f$) una cola	0,03159335	
Valor crítico para F (una cola)	2,03124732	

De la Tabla 5 se concluye que: como F de la prueba es mayor que el valor crítico para F , se puede decir que estadísticamente, si existen variaciones significativas en el PDT de las calles y avenidas consideradas en el presente estudio.

Tabla 6: Prueba T para dos muestras suponiendo varianzas desiguales (PDT por sentido en calles y avenidas).

	Avenida	Calle
Media	11230,4231	4098,954928
Varianza	8629324,86	3876091,466
Observaciones	12	42
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	14	
Estadístico t	7,91702289	
P($T \leq t$) una cola	7,7292E-07	
Valor crítico de t (una cola)	1,76131014	
P($T \leq t$) dos colas	1,5458E-06	
Valor crítico de t (dos colas)	2,14478669	

De la Tabla 6 se concluye que: Como T de la prueba es mayor de valor crítico de T , se rechaza la hipótesis nula, concluyendo estadísticamente que si existen diferencias en el PDT de calles y avenidas consideradas en el presente estudio.

Tabla 7: Prueba F para varianzas de dos muestras (PDT en San Diego y Naguanagua).

	San Diego	Naganagua
Media	6119,877713	5214,023377
Varianza	15456048,22	12005585,9
Observaciones	28	26
Grados de libertad	27	25
F	1,287404743	
P($F \leq f$) una cola	0,264175759	
Valor crítico para F (una cola)	1,939499521	

Dados los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas (Tablas 5 y 6) que demuestran variación estadísticamente significativa del PDT de calles respecto al obtenido en avenidas, las Tablas 7 y 8 muestran las pruebas realizadas para los PDT (conjuntamente en calles y avenidas) obtenidos si se analizan los municipios San Diego y Naguanagua por separado.

De la Tabla 7 se concluye que como F de la prueba es menor que el Valor crítico para F ,

Tabla 8: Prueba T para dos muestras suponiendo varianzas iguales (PDT en San Diego y Naguanagua).

	San Diego	Naguanagua
Media	6119,877713	5214,023377
Varianza	15456048,22	12005585,9
Observaciones	28	26
Varianza agrupada	13797172,1	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	52	
Estadístico t	0,895431022	
P(T ≤ t) una cola	0,187341548	
Valor crítico de t (una cola)	1,674689154	
P(T ≤ t) dos colas	0,374683097	
Valor crítico de t (dos colas)	2,006646805	

se puede decir que estadísticamente, no existen variaciones significativas en el PDT de las vías de los Municipios San Diego y Naguanagua.

De la Tabla 8 se concluye que como T de la prueba es menor de valor crítico de T , se puede decir que estadísticamente que no existen diferencias significativas en el PDT de las vías de los Municipios San Diego y Naguanagua. Esto refuerza los resultados obtenidos en la prueba F .

Distribución horaria de la cantidad de vehículos pesados.

La distribución horaria de los vehículos pesados se observa en las Figuras 1, 2, 3, 4 y 5. En estas, se muestra la distribución los vehículos pesados por tipo de vía durante los días de conteo. De las gráficas se desprende que, para conteos realizados en lapsos de 12 horas, más del 70 % de los vehículos pesados se agrupan en el rango horario comprendido entre las 8:00 a.m. y las 4 p.m.; adicionalmente, en la Figura 6, se puede observar que el rango horario de máxima frecuencia de vehículos pesados es entre las 8:00 a.m. y las 12:00 m, en el cual se contabilizo en promedio 42 % de los vehículos pesados para calles y avenidas, siendo la hora de 8:00 a 9:00 a.m. la que presenta, en promedio, la mayor frecuencia de vehículos pesados.

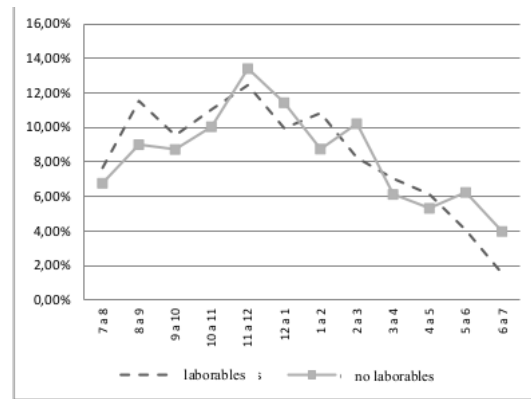


Figura 1: Frecuencia de vehículos pesados según el rango horario y día del conteo en calles. Municipio Naguanagua Sector las Quintas.

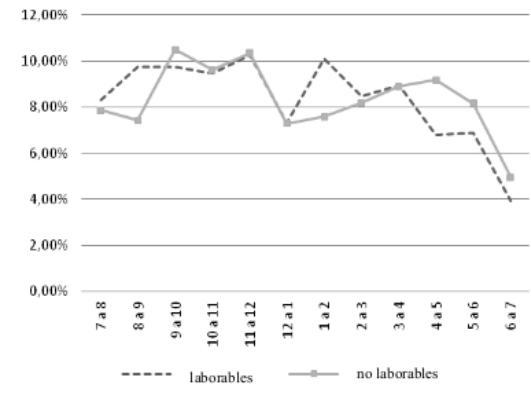


Figura 2: Frecuencia de vehículos pesados por tipo según el rango horario y día del conteo en la Avenida 97. Municipio Naguanagua Sector las Quintas.

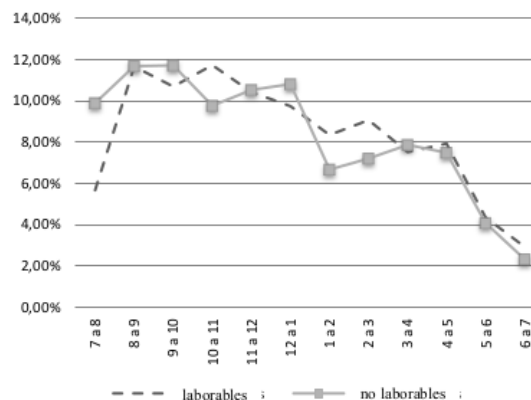


Figura 3: Frecuencia de vehículos pesados según el rango horario y día del conteo en calles. Municipio Naguanagua Sector Tazajal.

Observación:

Un resultado importante es que la cantidad promedio de camiones en 24 horas es de 175 para las

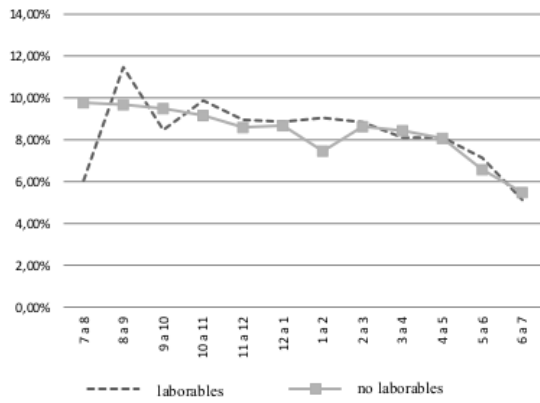


Figura 4: Frecuencia de vehículos pesados según el rango horario y día del conteo en Avenida 102. Municipio Naguanagua Sector La Campiña.

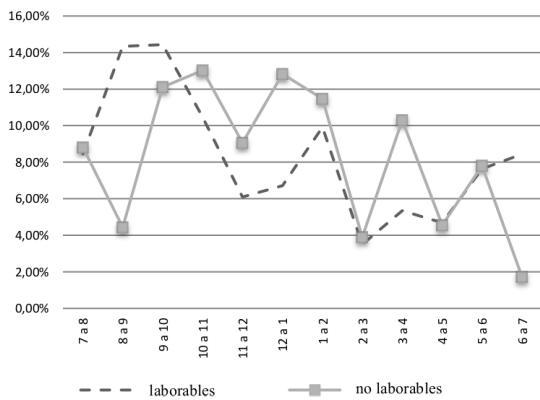


Figura 5: Frecuencia de vehículos pesados según el rango horario y día del conteo en Calles. Municipio Naguanagua Sector La Campiña.

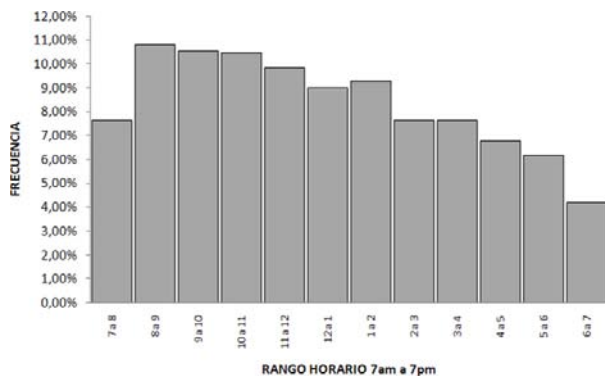


Figura 6: Histograma de Frecuencia de vehículos pesados según el rango horario.

calles y de 983 para las avenidas para cualquier sentido de circulación.

Porcentaje de vehículos pesados (%VP).

En el tránsito urbano, difiere el tipo y proporción de vehículos pesados del caso de vías extraurbanas y autopistas. El primer aspecto determinado a partir de los datos recabados es el porcentaje típico de vehículos pesados (%VP); el cual se ubica en un rango entre el 1,0 y 14,0 %, la Tabla 9 muestra los resultados por tipo de vía estudiada.

Tabla 9: Resumen de viajes promedio en función de la densidad (PDT/densidad) establecida en el PDUL [12] y [13] en Calles y Avenidas de los municipios San Diego y Naguanagua.

	Calles	Avenidas
Viajes promedio (según PDUL)	10	28
Máximo	26	43
Mínimo	2	9
Desviación Estándar	6	11

Composición vehicular.

Un aspecto fundamental para la estimación de las cargas de diseño es la tipología y magnitud de la carga de los vehículos pesados. La Figura 7, muestra la composición de los vehículos pesados en las vías estudiadas con base en la clasificación de vehículos de la Norma venezolana COVENIN 2402 [12].

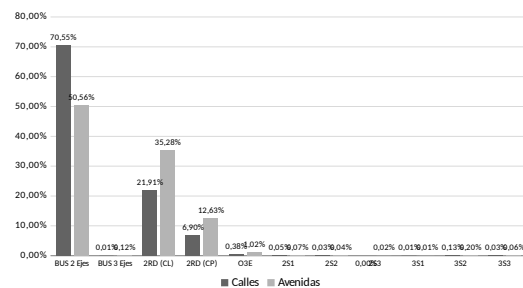


Figura 7: Composición de vehículos pesados en calles y avenidas estudiadas.

Cuando se analiza de manera conjunta los datos en calles y avenidas, se obtiene que el 98,97 % de los vehículos pesados que transitan por estas en zonas residenciales estudiadas son de los siguientes tipos: 2 camión liviano y pesado [4], autobús de 2 ejes; y de estos el 90 % está

Tabla 10: Resumen de variables de tránsito en vías urbanas (valores promedio. caso Municipios San Diego y Naguanagua del Edo. Carabobo). Zonas residenciales con baja incidencia de comercios.

VARIABLE	PROMEDIO	
	CALLES	AVENIDAS SECUNDARIAS
PDT/sentido	4099	11230
%VP/sentido	4,05 %	8,42 %
Rango Horario máx. frecuencia de VP	8 a.m. – 4 p.m. *	
Hora de máxima frecuencia de VP	8 - 9 a.m. **	
Configuración representativa de vehículos pesados	Bus 2E, 2RD Liv y Pes 99,36 %	Bus 2E, 2RD Liv y Pes 98,47 %
Vehículos por día/(Habitante/Ha)	10	28

* Rango horario que agrupa entre el 70 y el 80 % de los vehículos pesados para conteos realizados entre las 7 a.m. y las 7 p.m.
 ** Rango horario que agrupa el 10,8 % de los vehículos pesados para conteos realizados entre las 7 a.m. y las 7 p.m.

constituido por autobuses de dos ejes y camiones de dos ejes tipo livianos.

Distribución por sentido de circulación vehicular (fds).

La realización de conteos individualizados por sentido, permitió cuantificar el desbalance en la cantidad de vehículos que circulan en cada sentido de las vías estudiadas. Una vez procesados los datos, se obtuvo que, en promedio, la distribución de vehículos por sentido es de 56 % - 44 %, demostrándose que en ámbito urbano existe un mayor desbalance que en otras vías.

Densidad poblacional comparada con el PDT.

La determinación de la relación entre la cantidad de vehículos por día y la densidad poblacional (según el Plan de Desarrollo Urbano Local PDUL), es un aspecto fundamental para la planificación urbana, en este sentido la Tabla 10, resume la relación que existe entre estos aspectos en las calles y avenidas estudiadas. Es importante destacar que todas las zonas objeto de la presente investigación son de uso residencial, mezclado con comercios locales pequeños, excepto, los casos de la Av. 97 y la Av. 102 en el municipio

Naguanagua, que presentan actividad comercial de mayor importancia con la presencia de centros comerciales.

6. Conclusiones.

El Promedio Diario de Tránsito (PDT) tiene un comportamiento estadísticamente similar, presentando poca varianza en las mediciones realizadas cuando se comparan por separado los resultados obtenidos en los municipios San Diego y Naguanagua.

Cuando se analiza el PDT por tipo de vía, se demuestra una variación estadística significativa si se comparan los resultados obtenidos en calles y avenidas de los municipios estudiados.

Al momento de recabar información de tráfico, se deberá favorecer conteos que contengan el rango horario entre las 8:00 a.m. y las 4:00 p.m., ya que en el presente estudio se demostró que en ese horario se ubica la mayor frecuencia de vehículos pesados. En futuras investigaciones se deberán hacer estudios con información de tráfico de 24 horas de duración con la finalidad de validar los Factores de Medición Horaria (FMH) utilizados.

La composición de vehículos pesados típica

en las vías objeto de la presente investigación, demuestra que los vehículos tipo autobús de 2 ejes (BUS 2E) y camión de dos ejes (2RD) liviano y pesado representan el 99% de los vehículos pesados presentes en vías urbanas de carácter residencial, lo que permite recomendar el estudio detallado de los niveles de carga de estos camiones en la calles y avenidas de la ciudades venezolanas.

Referencias

- [1] Alcaldía Metropolitana de Caracas. Avances del plan estratégico Caracas Metropolitana 2020. Technical report, Alcaldía Metropolitana de Caracas, Caracas, Venezuela, julio 2014. Disponible en: <http://www.plancaracas2020.com/>.
- [2] Corporación Andina de Fomento. Observatorio de movilidad urbana para américa latina. Technical report, Corporación Andina de Fomento, 2010.
- [3] D. Rodríguez y E. Vergel. Sistemas de transporte público masivo tipo brt (bus rapid transit) y desarrollo urbano en américa latina. *Land Lines*, Enero-2013:16–24, 2013.
- [4] G. Corredor. *Apuntes de pavimentos*, volumen 1. UCAB and USM, Caracas, Venezuela, 2006.
- [5] A. Jugo. ¿Cuánto cuesta tener malos pavimentos? In Asociación Española de Productores de Mezclas Asfálticas, editor, *XVII CILA Congreso Ibero-latinoamericano del Asfalto*, Madrid, España, 2013. ASEFMA.
- [6] C. Herrera. Movilidad sostenible: nuevos enfoques urbanos. In *6to congreso venezolano del asfalto*, Maracay, 2013. CONVEAS.
- [7] F. Torres. Movilidad sostenible: Un reto para valencia en el siglo XXI. In *Primer congreso de vialidad y topografía*, Valencia, 2012. Veneconsult.
- [8] American Association of State Highway and Transportation Officials. *AASHTO Guide for Design of Pavement Structures, 1993*. AASHTO, 1993.
- [9] R. García y O. Sánchez. Caracterización de la variable tránsito para el diseño de pavimentos en zonas urbanas. Caso: zona residencial al este de la avenida Don Julio Centeno. Municipio San Diego, Edo. Carabobo. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Naguanagua, Venezuela, 2014.
- [10] K. Cáliz y R. Guerra. Caracterización de la variable tránsito para el diseño de pavimentos en zonas urbanas. Caso: zona residencial al oeste de la avenida Don Julio Centeno. Municipio San Diego, Edo. Carabobo. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Naguanagua, Venezuela, 2014.
- [11] E. Flores y D. Herrera. Caracterización de la variable tránsito para el diseño de pavimentos en zonas urbanas del Municipio Naguanagua del Estado Carabobo. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Naguanagua, Venezuela, 2015.
- [12] Comisión Venezolana de Normas Industriales. COVENIN 2402-1997 Tipología de los vehiculos de carga, 1997.
- [13] Alcaldía de Naguanagua. Proyecto de ordenanza del plan de desarrollo urbano local y de zonificación del municipio Naguanagua. *Gaceta Municipal Naguanagua*, (Número Extraordinario), 2004. URL: <http://www.alcaldianaguanagua.gov.ve/>.

Development of sample handling systems for determination of phenol and pentachlorophenol in drinking water.

Nieves, Kiara^a, Riera, Astrid^a, Vega, Cristóbal^b, Manganiello, Lisbeth^{*c}

^aEscuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

^bInstituto de Matemáticas y Cálculo Aplicado (IMYCA), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

^cCentro de Investigaciones Químicas (CIQ), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

Abstract.-

Chlorine is used to improve the bacteriological quality of the water, but when the addition is too high a number of chemical reactions originate Secondary among which are those associated with the phenol to lead to the production of harmful organochlorine compounds health, highlighting the species being pentachlorophenol more toxic. Therefore, the need to develop a robust, sensitive and simple application technique for treatment of water samples from potabilizados systems in order to detect these compounds, for the concentrations at which they are often the undetectable conventional instrumental methods ago. The developed preconcentration method proved to be the best system for treating samples of water intended for human consumption. The most important conclusions that throws this work is that the proposed method is applicable to samples drinking water, which were off limits established by legislation.

Keywords: drinking water; pentachlorophenol; phenol; high-performance liquid chromatography; solid-phase extraction

Desarrollo de sistemas de manipulación de muestras para la determinación de fenol y pentaclorofenol en el agua potable.

Resumen.-

El cloro es utilizado para mejorar la calidad bacteriológica del agua, pero cuando su adición es muy elevada se originan una serie de reacciones químicas secundarias entre las que son las asociadas con el fenol que con llevan a la producción de compuestos organoclorados perjudiciales para la salud, destacándose el pentaclorofenol por ser la especie más tóxica. Por ello, surge la necesidad de desarrollar una técnica robusta, sensible y sencilla de aplicación para el tratamiento de muestras de agua provenientes de sistemas potabilizados con el fin de detectar estos compuestos, pues las concentraciones a las que se encuentran los hace muchas veces “no detectables” a los métodos instrumentales convencionales. El método desarrollado con preconcentración demostró ser el mejor sistema para el tratamiento de muestras de aguas destinadas a consumo humano. Las conclusiones más importantes que arroja este trabajo es que el método propuesto es aplicable a muestras de agua potables, las cuales estaban fuera de los límites establecidos por la legislación.

Palabras clave: agua potable; pentaclorofenol; fenol; extracción fase sólida, HPLC–UV.

Recibido: Mayo 2015

Aceptado: Julio 2015

*Autor para correspondencia

Correo-e: lmanganiello@uc.edu.ve (Manganiello, Lisbeth)

1. Introducción.

Los fenoles y sus derivados constituyen un centro relevante de atención en el estudio de la contaminación del medio ambiente y los alimentos, debido a su toxicidad y su persistencia.

La Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos por sus siglas en inglés United States Environmental Protection Agency (USEPA) considera once compuestos fenólicos como contaminantes prioritarios: pentaclorofenol (PCF), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCF), 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), 2-clorofenol (2-CF), fenol (F), 4,6-dinitro-2-metilfenol (4,6-DN-2-MF), 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF), 2-nitrofenol (2-NF), 4-nitrofenol (4-NF), 4-cloro-3-metilfenol (4-C-3-MF) y 2,4-dimetilfenol (2,4-DMF). La importancia que tienen estos fenoles para la salud humana, así como su posible presencia en aguas, suelos y alimentos, hace que las cantidades máximas estén reguladas por cada país.

En Venezuela, la legislación ambiental establece una concentración máxima de pentaclorofenol en agua potable de $9 \mu\text{g/L}$ [1], mientras que para el fenol no existe límite permisible reportado. Sin embargo, su estudio es vital pues como muestra en la Figura 1, el fenol interviene en reacciones colaterales indeseadas durante proceso de potabilización en presencia de exceso de cloro y por consiguiente subproductos altamente nocivos son originados, entre ellos el pentaclorofenol.

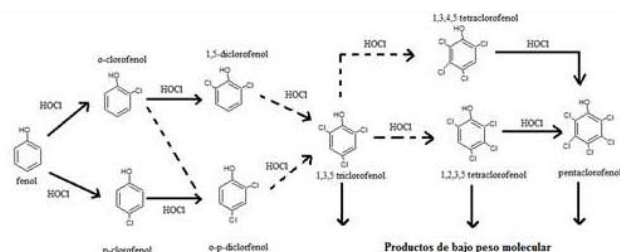


Figura 1: Subproductos originados por la cloración extensiva del fenol

El control y apropiada determinación de las concentraciones de los fenoles y sus derivados es de gran importancia en temas de contaminación del medio ambiente, debido a su toxicidad y persistencia, incluso a bajas concentraciones. Para la detección de estos compuestos es necesaria la utilización de técnicas que ofrezcan alta sensibilidad y selectividad. Las más utilizadas son la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) por sus siglas en inglés, en conjunto con la preconcentración mediante la extracción en fase

sólida (SPE), esta última ha demostrado ser una poderosa herramienta cuando se trata de análisis de trazas, pues permite separar, aislar, enriquecer y/o purificar químicamente los analitos de una matriz compleja con un riesgo mínimo de pérdida o contaminación de la muestra. El componente de interés resulta retenido en una fase sólida mientras que los contaminantes de la matriz se eluyen. A su vez, permite superar las limitaciones de los sistemas de detección asociados con la poca sensibilidad de los equipos de HPLC al trabajar a bajas concentraciones, pues al emplear esta técnica se está realizando un enriquecimiento de la muestra con los analitos de interés y al mismo tiempo se eliminan otros componentes que puedan hallarse en la matriz.

Las propiedades fisicoquímicas del adsorbente determinan la eficiencia de la extracción en fase sólida y hacen la diferencia a la hora de obtener buenas separaciones de los analitos. Por esta razón, es indispensable seleccionar un adsorbente con estructura química y polaridad apropiada en función de altas recuperaciones. Hay que tener información sobre la hidrofobicidad o polaridad de los compuestos y la minicolumna de extracción para predecir el comportamiento de las interacciones que tendrán lugar en los sitios activos del lecho de la minicolumna y los solventes de elución.

En Venezuela desde hace algunos años han aumentado las denuncias y quejas relacionadas con la calidad del agua para consumo humano, principalmente por parte de la población que reside en los estados Carabobo, Aragua y Cojedes, quienes manifiestan que el agua que reciben es turbia, con presencia de sólidos suspendidos, de olor repugnante y, a veces, de aspecto blanquecino con un fuerte olor a cloro, picante e irritante de ojos y garganta. En el caso de La Gran Valencia, debido a la elevada eutrofización del embalse del río Pao-Cachinche y los niveles elevados de materia orgánica la Planta Potabilizadora Alejo Zuluaga utiliza grandes cantidades de cloro para el tratamiento del agua, lo que condujo a la producción de trihalometanos y compuestos organoclorados que resultan tóxicos para los seres humanos (ver [2]).

El control de las concentraciones de los fenoles y sus derivados es de gran importancia en temas de contaminación del medio ambiente y los alimentos, debido a su toxicidad y persistencia, incluso a bajas concentraciones. Para la detección de estos compuestos es necesaria la utilización de técnicas que ofrezcan alta sensibilidad y selectividad. Las más utilizadas son la espectrofotometría, tras preconcentración selectiva con altos factores de preconcentración, y la cromatografía acoplada a un detector muy selectivo, como el espectrómetro de masas (Ver [3]).

Dados que los límites máximos de concentración establecidos por la ley para pentaclorofenol y fenol son muy bajos, por el orden de $\mu\text{g/L}$ se hace necesario evaluar la presencia y la concentración estos compuestos indeseados, cuyos efectos son mutagénicos y cancerígenos a largo plazo incluso a concentraciones muy bajas, y debido a la falta de selectividad de algunas de las técnicas analíticas utilizadas para su determinación, el desarrollo de etapas previas de preconcentración más selectivas y con valores de preconcentración adecuados, se puede alcanzar la determinación de estos clorofenoles con técnicas selectivas, como es el caso de la cromatografía líquida.

El desarrollo de este trabajo está centrado en la preconcentración, ya que representa un paso clave para la determinación de pentaclorofenol y fenol de una manera más eficiente, confiable y robusta. Para ello hace hincapié en el análisis de la selectividad del lecho de la minicolumna de octadecilsilano C-18 y la influencia de diferentes disolventes de elución de acuerdo a la estructura química del pentaclorofenol y fenol haciendo siempre énfasis en análisis comparativos que conlleven a mayores porcentajes de recuperación de los analitos de estudio.

En los países de la Unión Europea hay que destacar que sus sistemas de mejoramiento de la calidad del agua están conformados por instalaciones impecables, por operadores capacitados y certificados, por un respaldo técnico asegurado y constante, por administraciones sustentables y por una tecnología elaborada, confiable y de última generación. En los países en desarrollo ocurre lo contrario, los tratamientos de potabilización,

sobretudo en áreas rurales, son imprecisos y la mala operación y el escaso mantenimiento están extendidos. Es así que los procesos de desinfección son pobres y no se respeta el papel que cumplen como protección de la salud pública. En 1995, la Organización Panamericana de la Salud realizó una encuesta en América Latina y comprobó que solo 41 % de las aguas entregadas a la población por medio de sistemas de producción y distribución recibían una adecuada desinfección (ver Solsona y Méndez [4]).

Por otra parte, no solo se debe tener en cuenta la calidad del agua que llega a la planta de tratamiento, también hay que observar la calidad que presenta el fluido antes de entrar en contacto con el desinfectante. En una planta con tratamiento completo, la etapa anterior a la desinfección es la filtración rápida. El agua proveniente de los filtros debe estar en sus mejores condiciones, ya que una baja turbidez ayuda a una más eficiente desinfección [4].

En Venezuela para el tratamiento del agua, ésta es sometida a un proceso de coagulación-floculación, seguido de una sedimentación, luego el agua pasa por un sistema de filtración y finalmente es sometida a desinfección con cloro. La desinfección del agua supuso un gran avance en Salud Pública a principios del siglo XX al eliminarse los microorganismos patógenos del agua causantes de las enfermedades infecciosas de transmisión hídrica. El cloro es el desinfectante más extendido, caracterizándose por su alta reactividad, gran capacidad desinfectante y bajo costo [5].

Los principales compuestos de cloro utilizados son

- Cloro gas,
- Hipocloritos (sódico y cálcico),
- Dióxido de cloro,
- Cloraminas.

Además de ser un agente desinfectante, el cloro ayuda a mejorar la estética del agua, entre otros beneficios importantes para la salud pública. Se considera a este método uno de los avances más importantes en el tratamiento de aguas para el

consumo de la humanidad [6]. El agua que va a ser sometida al proceso de desinfección, puede contener precursores orgánicos fundamentalmente ácidos húmicos y fúlvicos, que proceden de la degradación microbiana y química de carbohidratos y proteínas. Estos precursores reaccionan con el desinfectante, dando lugar a la aparición de una serie de sustancias indeseables, que en el caso de la desinfección por cloro se trata en general de compuestos orgánicos clorados, muchos de los cuales tienen comprobada su capacidad tóxica y/o mutagénica para el hombre. De igual forma, la cloración de aguas con elevado contenido proteico, procedente de proliferaciones masivas de algas (eutrofización), también contribuye a la formación de estos subproductos de la desinfección [5].

El interés en determinar el contenido de fenol y pentaclorofenol presentes en el agua que surte a la Gran Valencia, fundamentalmente es pertinente por su incidencia sobre la salud en la población. Hasta hoy, no existe una tecnología aplicada al análisis de los fenoles y derivados en muestras de agua que permita cuantificarlos a manera de tomar una acción para su remoción. Con relación a los métodos analíticos más relevantes para la determinación del pentaclorofenol y fenol, se destacan la espectrofotometría ultravioleta visible y cromatografía de gases.

En general, mediante la espectrofotometría ultravioleta-visible se determina la cantidad total de compuestos fenólicos presentes en una muestra, pero a medida que su concentración disminuye se hace más difícil detectarlos, esto debido a la baja absorptividad molar de dichos compuestos. Por otra parte, la cromatografía en fase gaseosa posibilita también el análisis del fenol y pentaclorofenol, sin embargo requiere de etapas previas de limpieza y enriquecimiento de la muestra, todo lo cual implica un gasto ambiental elevado [7].

Como no se cuenta con una alternativa más efectiva para la detección de estos compuestos, se suelen emplear técnicas poco sensibles y robustas que, en compuestos de baja concentración, implica una mayor pérdida de tiempo y disminuye la confiabilidad de los resultados obtenidos en los ensayos. En el proceso de traslado del agua de las plantas hidrológicas a la red de distribución

empleado por la Hidrológica del Centro (HIDROCENTRO), se tiene como primer paso la aplicación de la normativa establecida por la Organización Mundial de la Salud (OMS), que dentro de los parámetros de la potabilidad plantea: la no contención de olor, color, ni sabor. En este mismo sentido, el agua debe ser bacteriológicamente pura, así como fisicoquímicamente inofensiva para la salud de los usuarios, por lo que se debe garantizar que no contenga ningún tipo de bacterias, por ello, a su entrada a las distintas plantas, se le aplica cloro para desinfectar y eliminar las mismas, así como también en el proceso de purificación.

De esta forma queda establecida la meta de esta investigación, la cual es desarrollar sistemas de tratamiento de muestras para la determinación de pentaclorofenol y fenol en agua potable.

A pesar que la presencia del pentaclorofenol y fenol en el agua potable es un problema que está afectando a toda la población en el país y especialmente en Valencia, el mismo es poco estudiado dentro de la industria de tratamiento de aguas de consumo, sus principales causas y en particular su formación no han podido ser totalmente atacados hasta el momento; lo cual implica la pertinencia del estudio

La presente investigación pretende plantear una solución viable, para la detección y determinación de pentaclorofenol y fenol a bajas concentraciones en agua de consumo humano, empleando previamente la extracción en fase sólida para el tratamiento de la muestra junto con la técnica de cromatografía líquida de alta eficacia, lo cual genera una ventaja en cuanto a los costos actuales de los sistemas analíticos utilizados. Los sistemas de preconcentración también proponen una mejora a la purificación y desinfección del agua por pentaclorofenol, a su vez busca satisfacer las necesidades de otros métodos analíticos de detección. A nivel de investigación para la Universidad de Carabobo, se está dando un aporte de conocimientos sobre la metodología y aplicaciones en el área química tecnológica e institucional, que le servirá de guía como modelos metodológicos y generará conocimiento y experiencia en campo de investigación.

2. Experimental

A continuación serán descritas las fases metodológicas de esta investigación.

2.1. Reactivos y Equipos

Reactivos. Para fines analíticos, todos los reactivos y solventes empleados fueron de alta pureza grado HPLC y grado analítico. Se utilizó agua ultra pura obtenida de MilliQ System (Millipore Company). Los patrones utilizados fueron suministrados por Sigma–Aldrich (Steinheim, Alemania) para el caso del pentaclorofenol y Baker Chemical Co. (New Jersey, Estados Unidos) para el Fenol.

Sistema HPLC con detección UV. Cromatógrafo Líquido de Alto Rendimiento modelo Hewlett Packard (HP) serie 1050, equipado con: Columna cromatográfica: C–18, Hewlett Packard, dimensiones (125 mm ×4 mm) y relleno 5 μ m. Bomba modelo 79851A, automuestreador modelo 79855A, detector UV/Vis de longitud de onda variable VWD modelo 79853C y ordenador equipado con el software Agilent Chemstation Versión A.10.02 para el control de todo el sistema cromatográfico

Extracción en fase sólida. Minicolumna Classic Sep–Pak C–18, Marca Waters, número WAT051910.

2.2. Muestras sintéticas

Para cada estudio se prepararon muestras sintéticas de 60 mL de agua ultrapura, el agua destilada de la cual se disponía se hizo pasar por un potente sistema de desionización y filtración, y adicionalmente por el equipo de ultrafiltración al vacío. A los 60 mL de agua ultrapura se le añadieron 200 μ L de una solución patrón intermedia de 10 ppm de pentaclorofenol y fenol con ayuda de una micropipeta de precisión a fin de obtener una concentración de los analitos de (0,0333 \pm 0,0003) ppm en la muestra. Esta solución se sometió a agitación durante 1 hora para garantizar homogenización completa.

2.3. Tratamiento de las muestras sintéticas

Acondicionamiento de la minicolumna de C-18 Para llevar a cabo la extracción en fase solida de

las muestras se emplearon minicolumnas de octadecilsilano de presentación comercial C₁₈ clásico SepPak®, 360 mg de sorbente por minicolumna, tamaño de partículas 5–105 μ g, 50 p/k, código [WAT051910] marca Waters como se muestra en la Figura 2. Se procedió a acondicionar la minicolumna de C18 para realizar la extracción de los analitos de interés. Primero se hicieron pasar 5 mL de metanol previamente filtrado, luego se pasaron 4 mL de la solución 50 % metanol – 50 % acetonitrilo y finalmente se hicieron pasar 4 mL de solución 50 % agua – 50 % acetonitrilo, para esto se emplearon inyectoras de 5 mL estériles para cada solución. Este procedimiento se realiza para preparar el soporte de la misma a manera de activar los sitios encargados de retener los analitos de interés para su recuperación. Finalmente los extractos fueron inyectados al sistema cromatográfico previamente calibrado.



Figura 2: Minicolumna de octadecilsilano de presentación comercial C₁₈ clásico

Preconcentración de muestras sintéticas: La muestra sintética preparada se inyectó al sistema que se muestra en la Figura3 de forma manual empleando una inyectora. Posteriormente se procedió a realizar la extracción eluyendo los analitos en flujo reverso, es decir, inyectando el solvente de elución por el lado contrario a la carga de la muestra.

- Con diseño original y con diseño modificado

La elución de los analitos se realizó con 1 mL de acetonitrilo, dando como resultado un factor de preconcentración de 60 veces. Finalmente los extractos fueron inyectados al sistema cromatográfico previamente calibrado. Con el fin de comprobar la influencia del diseño particular de la minicolumna empleada se procedió a modificar el diseño, a fin de que la longitud de entrada y salida de la misma fueran aproximadamente

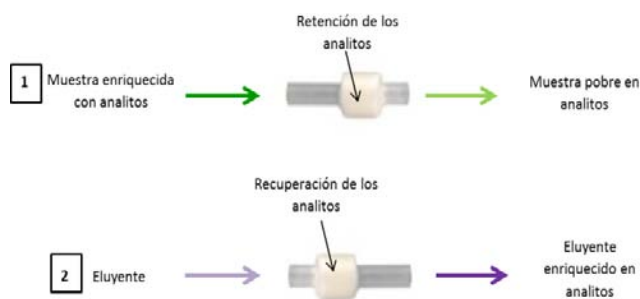


Figura 3: Representación esquemática de proceso de extracción 1) Retención de los analitos en la minicolumna, 2) Recuperación de los analitos

iguales como se muestra en la Figura 4, para lo cual se empleó una regla milimetrada y un bisturí. Una vez modificado el diseño se realizó el mismo tratamiento de preconcentración descrito anteriormente para las muestras sintéticas correspondientes.

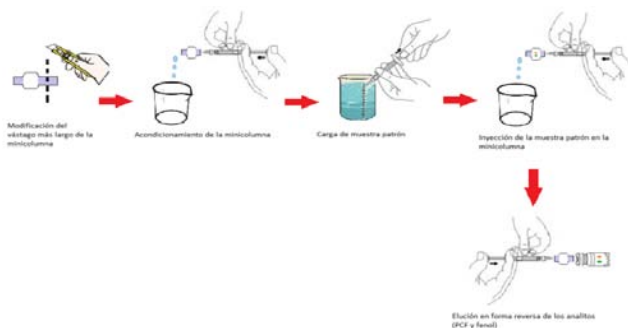


Figura 4: Procedimiento de tratamiento de las muestras de pentaclorofenol y fenol con minicolumnas Sep-Pack C₁₈

- Con dos volúmenes de elución diferentes de acetonitrilo

Se estudió el comportamiento de la recuperación modificando el factor de dilución de la muestra una vez preconcentrada, inicialmente se estudió la posibilidad de realizar la extracción con una preconcentración de 60 veces la muestra para obtener una concentración de $(2,0000 \pm 0,0001)$ ppm en cada vial una vez preconcentrados los analitos realizando dos extracciones secuenciales con 1mL de acetonitrilo cada una recuperada en un vial y simultáneamente se estudió el efecto de la dilución disminuyendo el factor a la mitad,

es decir obteniendo una preconcentración de la muestra de 30 veces la muestra patrón para obtener una concentración de $(1,0000 \pm 0,0001)$ ppm en cada vial una vez preconcentrados los analitos realizando dos extracciones secuenciales con 2mL de acetonitrilo cada una recuperada en un vial. Los cuatro viales con cada recuperación se hicieron pasar por el sistema HPLC para su análisis.

- Con distintos solventes de elución

Los sistemas estudiados fueron propuestos producto de antecedentes científicos y evaluación de las posibles interacciones entre el analito, el eluyente y soporte de octadecilsilano de la minicolumna de C₁₈. Los solventes en estudio fueron:

- Acetonitrilo puro
- Metanol puro
- Solución 50 % acetonitrilo – 50 % metanol
- Solución 80 % acetonitrilo – 20 % agua

Para cada evaluar la recuperación de los analitos con cada solvente de elución se preparó una muestra sintética y se utilizaron minicolumnas nuevas en cada ensayo. El volumen de elución empleado fue de 2 mL para cada solvente.

- Con elución secuencial de distintos solventes de elución

Con la finalidad de obtener el sistema con mayores porcentajes de recuperación de pentaclorofenol y fenol se procedió a realizar eluciones en secuencia con los solventes en estudio para distintas muestras en minicolumnas nuevas sin etapas intermedias entre cada elución, con inyectoras de 5 mL y 60 mL estériles (para cada uno de los solventes inyectados y las muestras sintéticas preparadas). Cada una de las extracciones se recolectó en un vial color ámbar previamente identificado y posteriormente se analizaron en el sistema HPLC, los sistemas estudiados fueron

- Elución con 2 mL de Solución 80 % acetonitrilo – 20 % agua, seguida de una elución con 2 mL de metanol.

- Elución con 2 mL de metanol seguida de una elución con 2 mL de acetonitrilo y otra elución con 1 mL de metanol.
 - Elución con 2 mL de acetonitrilo seguida de una elución con 2 mL de metanol y otra elución con 1 mL de metanol.
 - Elución con 2 mL de acetonitrilo seguida de tres eluciones con 1 mL de metanol.
- Con reutilización de la minicolumna de C-18

Con el fin de evaluar la viabilidad de emplear la minicolumna en la extracción de más de una muestra sintética, lo cual podría disminuir significativamente los costos de experimentación y de tratamiento de las mismas. Se utilizó una minicolumna usada a fin de no desperdiciar material ni reactivos de no obtenerse resultados significativos, para ello se prepararon tres muestras sintéticas para estudiar tres usos en usos de la minicolumna de C₁₈ realizando un procedimiento de limpieza previo al procedimiento de activación para el tratamiento de cada muestra, para lo cual se hicieron pasar 2 mL de acetonitrilo, seguidos de 3 mL de solución 50 % metanol – 50 % acetonitrilo y luego 2 mL de acetonitrilo. Las eluciones se llevaron a cabo con dos extracciones secuenciales de 1 mL de acetonitrilo en cada reutilización. Finalmente, los 6 viales de recuperación se analizaron mediante el equipo HPLC.

2.4. Muestra de reales de agua potable

Para la toma de muestras de agua potable, fue realizado un muestras al azar en puntos estratégicos correspondientes a cuatro (4) de los cinco (5) municipios de la Gran Valencia, donde estas fueran de fácil adquisición y que provinieran de redes de distribución de directa de HIDRO-CENTRO y no de pozos subterráneos, tanques, cisternas, etc., garantizando de esta manera que su procedencia fuera de las plantas de potabilización directamente, tomando en cuenta el protocolo de la recolección de muestras conforme a lo establecido en la Norma Venezolana COVENIN 2614:1994 Agua Potable, Toma de muestra (primera revisión) [x], una vez captadas las muestras se identificaron y se conservaron en refrigeración.

2.5. Tratamiento de las muestras de agua potable recolectadas

De cada muestra de agua recolectada se tomaron alícuotas de 120 mL, se filtraron al vacío utilizando membranas de celulosa de 0,45 µm Durapore, seguidamente se le determinó el pH a cada una, se añadieron 1000 µL de una solución patrón ($1 \pm 0,0001$) ppm de la misma con una micropipeta de precisión para obtener una solución a ($0,5000 \pm 0,0001$) ppm de concentración de estándar añadido en cada alícuota. Posteriormente los compuestos de interés fueron preconcentrados utilizando minicolumnas de C₁₈ con diseño modificado, eluyendo los analitos en dos extracciones secuenciales con 1 mL de acetonitrilo. Una vez recuperados los analitos de interés se procedieron a analizar los extractos en el equipo de HPLC.

3. Discusión de resultados

En esta sección se reportan y analizan detalladamente los resultados de la investigación, basados en las respuestas de los sistemas de HPLC y SPE. Se define un método robusto de tratamiento de muestras de agua potable para la identificación de pentaclorofenol y fenol a través de la elaboración de figuras de mérito, análisis de muestras sintéticas y pruebas de recuperación en muestras reales que validan la técnica analítica implementada.

Variables de operación del sistema de HPLC

La Tabla 1 presenta los resultados de experi-

Tabla 1: Condiciones experimentales de la puesta a punto del sistema HPLC para la determinación de pentaclorofenol y fenol

Fase móvil	75 % acetonitrilo-25 % metanol (v/v)
Columna analítica	Octadecilsilano (C ₁₈)
Volumen de inyección	15 µL
Flujo de bomba	1 mL/min
Régimen de elución	Isocrático
Total tiempo de análisis	3 min
Detección UV	268 nm

mentos preliminares de Silva [3] donde verifica las condiciones cromatográficas en función de variables operacionales tales como selección de la longitud de trabajo, el volumen de inyección y la composición de la fase móvil, las cuales fueron

implementadas a fin de determinar los analitos de interés.

Fase móvil: La fase móvil utilizada para la separación del pentaclorofenol y fenol mostró ser adecuada para los analitos de la mezcla. La elección de la fase móvil fue fundamental para el éxito del sistema HPLC, pues esta logró eluir eficientemente los compuestos de estudio, la cual permitió romper con las interacciones que se originan entre la fase estacionaria y los analitos. La misma era una mezcla de disolventes compuesta por 75 % acetonitrilo- 25 % metanol (v/v) en régimen isocrático. Dicha fase se colocó en un recipiente que se utilizó para almacenarla de manera completamente inerte, es decir, la mezcla de disolventes no extrajo especie alguna del material con el que se fabricó el envase, el cual era una botella de vidrio ámbar que a su vez evitó la degradación de la mezcla y estuvo provista al mismo tiempo de un filtro para eliminar los gases disueltos y partículas [8].

Volumen de Inyección: El volumen de inyección empleado fue de 15 μL de acuerdo con Silva [3], el cual se establece como un compromiso entre la cantidad de muestra adecuada para la detección y al mismo tiempo evita que la columna se sature, es por ello que se emplea este valor para la separación de los compuestos de pentaclorofenol y fenol. Además, Silva [3] también establece que para volúmenes por debajo de este, se observan señales cromatográficas para ambos compuestos poco definidas, mientras que por encima, los resultados obtenidos demuestran que no existe mayor variación con respecto al volumen de 15 μL .

Detección UV-visible: Generalmente, la detección de estos compuestos se lleva a cabo a bajas longitudes de onda, entre 200 y 274 nm, ya que casi todos los compuestos orgánicos clorados presentan un máximo de absorción en este rango de longitudes de onda, verificándose que la longitud de onda 268 nm propuesta por Silva [3] es selectiva para los compuestos estudiados diferenciándolos de otros compuestos orgánicos presentes en matriz de la muestra. La longitud de onda de 268 nm permitió obtener una buena definición y separación de dos picos, la posición de los mismos en el eje del tiempo sirvió para

identificar los componentes, en el cual se encontró primero al pentaclorofenol con un tiempo 0,791 min seguido del fenol con un tiempo 1,263 min, tal como se evidencia en la Figura 5 mediante el cromatograma obtenido con las condiciones experimentales verificadas.

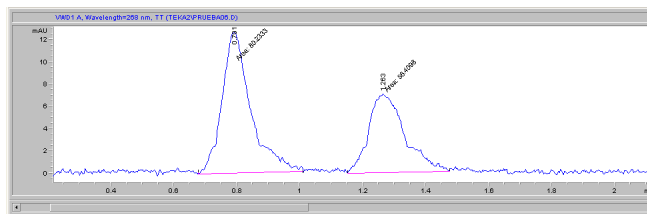


Figura 5: Cromatograma de muestras patrón de la mezcla de fenol y pentaclorofenol a una concentración ($2,0000 \pm 0,0001$) ppm a las condiciones de operación: flujo 1 mL/min, $\lambda = 268$ nm, fase móvil: 75 % acetonitrilo-25 % metanol. En régimen isocrático con volumen de inyección de 15 μL y columna de octadecilsilano C_{18}

Evaluación de la actividad de los materiales seleccionados en base al rendimiento de recuperación de pentaclorofenol y fenol presentes.

Para evaluar la actividad de las minicolumnas C_{18} seleccionadas se realizaron diferentes pruebas experimentales a fin de obtener los mejores porcentajes de recuperación, para lo cual se estudiaron distintos solventes y volúmenes de elución, se modificó un aspecto del diseño de la minicolumna a fin de disminuir el efecto de volumen muerto durante la elución, se realizaron pruebas donde se llevó a cabo la elución en distintas etapas, se estudió el comportamiento de la recuperación en función del número de reusos que se pueden realizar a la minicolumna C_{18} , y también se realizaron dos procedimientos para determinar la manera más efectiva de acondicionar la minicolumna C_{18} para diversos usos. A continuación se detallan cada una de las experiencias llevadas a cabo y los resultados obtenidos.

Influencia del diseño de las minicolumnas C_{18} de presentación comercial clásica seleccionadas.

Para la muestra tratada con la minicolumna con diseño original se puede apreciar en la figura X que el porcentaje de recuperación total para el pentaclorofenol es de 79,4564 %, esto indica que la extracción de PCF para el sistema propuesto resulta poco eficiente, y de hecho, en

las extracciones en fase sólida debido a su eficacia se estima obtener recuperaciones entre el 80 % al 90 % pues en todo procedimiento de extracción experimental va a existir un porcentaje de muestra que no se recupera.

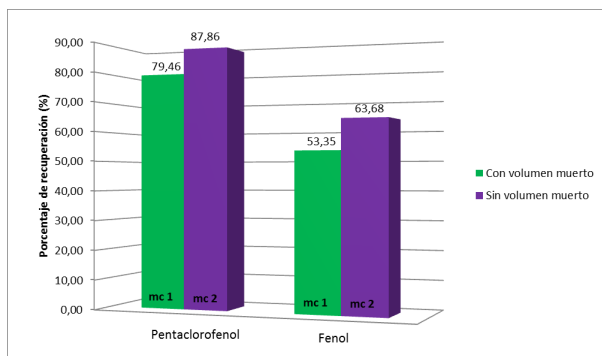


Figura 6: Porcentajes de recuperación totales obtenidos para pentaclorofenol y fenol a partir de dos extracciones secuenciales con 1 mL de acetonitrilo en función del volumen de diseño empleado para la extracción en cada caso con una micolumna de C₁₈ nueva, donde mc1) micolumna 1 y mc2) micolumna 2

De igual modo, al analizar la muestra recuperada empleando la micolumna con diseño modificado (sin volumen muerto) en el sistema cromatográfico se obtuvo que se podían apreciar mejor los analitos en estudio se evidencia que para las extracciones con el diseño modificado (sin volumen muerto) de la micolumna de C₁₈ los porcentajes para el pentaclorofenol y el fenol fueron mayores que los obtenidos con el diseño original, significando esto que cuando se utiliza el diseño original una parte del pentaclorofenol y fenol contenidos en la muestra no pasa a través de la columna y no se recupera, quedándose retenido en el volumen muerto obteniéndose una concentración que no corresponde con la cantidad de analito que se retuvo en la micolumna C₁₈. A partir del gráfico presentado en la Figura 6, se puede corroborar que los resultados obtenidos con diseño modificado en general son más eficientes para la recuperación de fenol y de pentaclorofenol que los obtenidos con diseño original.

Influencia del factor de preconcentración de las muestras empleando dos volúmenes diferentes de elución con acetonitrilo como eluyente.

Internamente el material adsorbente de la mi-

nicolumna tiene sitios activos en donde queda retenido el analito debido a la afinidad química entre el sólido y el analito producto de las estructuras químicas de ambos, que en el caso del C₁₈ son los grupos silanol del gel de sílice los cuales interactúan con los grupos funcionales polares de los compuestos a separar.

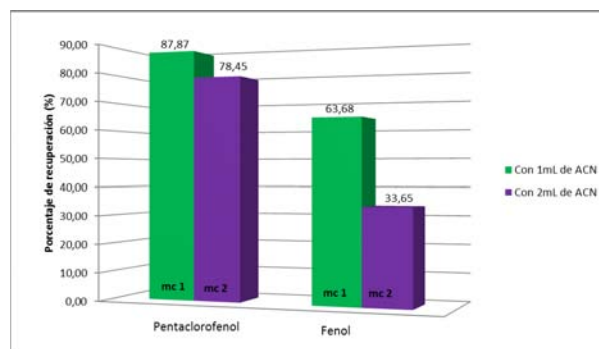


Figura 7: Porcentajes de recuperación totales obtenidos para pentaclorofenol y fenol a partir de dos extracciones secuenciales con acetonitrilo en función del volumen de elución empleado para la extracción en cada caso con una micolumna de C₁₈ nueva, donde mc1 se trabajó con un factor de preconcentración de 60 y mc2 con un factor de preconcentración de 30

En la Figura7 se observa que la recuperación del fenol disminuye en aproximadamente 50 % cuando se aumenta el volumen de elución, lo cual tiene que ver con la polaridad de ambos compuestos y con el tiempo de residencia del acetonitrilo en la micolumna. Al aumentar el volumen de elución para una velocidad aproximadamente igual de elución el tiempo de residencia del eluyente en la micolumna disminuye, ya que pasa mayor cantidad de eluyente en el mismo tiempo. Por otro lado, al disminuir el factor de dilución o preconcentración, disminuye la concentración del analito en la muestra recuperada y así el acetonitrilo al ser menos polar que el pentaclorofenol logra eliminar de manera más efectiva las interacciones entre la fase estacionaria y el PCF permitiendo que este eluya con mayor facilidad resultando en una mayor recuperación. En el caso del fenol, este es menos polar que el pentaclorofenol y que el acetonitrilo, por lo cual es mucho más difícil que el acetonitrilo logre vencer las interacciones analito-fase estacionaria, al ser menos polar producto del anillo bencénico,

es más afín a la fase estacionaria que al solvente de elución que en este caso es el acetonitrilo y al estar el fenol más diluido hay menos partículas de analito que compitan por los sitios activos logrando retenerse con mayor fuerza en el soporte sólido.

Influencia del solvente de elución en la recuperación de los analitos

El solvente adecuado para la extracción en fase sólida ha de tener la máxima interacción con el analito y una interacción mínima con las demás impurezas, dejándolas en el lecho de adsorbente. El adsorbente de SPE y la interacción analito-adsorbente determinan el eluyente a seleccionar. Por ejemplo, para un adsorbente hidrofóbico como C₁₈, el solvente de elución es usualmente un solvente orgánico muy polar (como acetonitrilo, metanol o mezclas de estos eluyentes con agua) (Montañez [9]). La Tabla 2 muestra el sentido de la fuerza de elución de los disolventes.

Tabla 2: Fuerza de elución de los disolventes en extracción en fase sólida

Algunos Disolventes	Fuerza de elución	
	Fase normal	Fase inversa
Hexano		
Isooctano		
Tolueno		
Éter	menor	mayor
Cloroformo		
Diclorometano		
Tetrahidrofurano	↓	↑
Acetona		
Acetato de etilo		
Acetonitrilo	mayor	menor
Isopropanol		
Metanol		
Agua		

Fuente: Señoráns[10].

La diferente capacidad de los distintos disolventes para eluir un determinado soluto es prácticamente independiente de la naturaleza del soluto. Se puede describir la elución como el desplazamiento de un soluto de la fase estacionaria por un disolvente. Para el caso específico de cromatografía de adsorción, existe una ordenación

de los disolventes de acuerdo a su capacidad relativa para desplazar solutos de un determinado adsorbente, llamada serie elutrópica. La fuerza eluyente es una medida de energía de adsorción del disolvente, supuesto valor cero para el sistema pentano/sílice pura. Cuanto más polar es el disolvente, mayor es su fuerza eluyente respecto a la sílice en cromatografía de adsorción. Cuanto mayor es la fuerza eluyente del disolvente, tanto más rápidamente se eluirán los solutos.

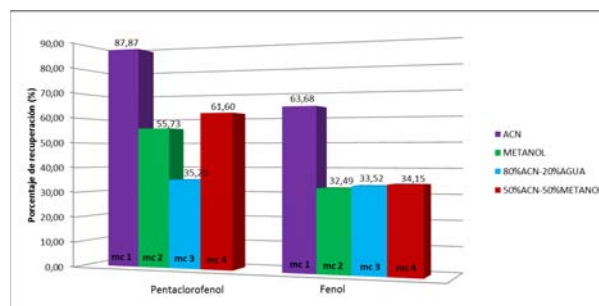


Figura 8: Porcentajes de recuperación totales obtenidos para pentaclorofenol y fenol a partir de dos extracciones secuenciales en función del eluyente empleado para la extracción con una minicolumna de C₁₈ nueva en cada caso, representadas por mc1, mc2, mc3 y mc4

En la Figura 8 se observa que corresponden con lo esperado, cuando dos soluciones de polaridades diferentes se mezclan la solución resultante adquiere una polaridad distinta de la polaridad de cada solvente por separado, es así que la mezcla de solventes de diferente polaridad permite que se disponga de una gama de polaridades para evaluar la actividad de los materiales y los analitos en SPE. En este caso, tanto el metanol como el agua son más polares que el acetonitrilo y resultan menos eficientes para la elución, al mezclarlos con acetonitrilo se verifica que al cambiar la polaridad cambia la recuperación de los analitos, en ambos casos disminuyendo, siendo la mezcla con agua la recuperación más deficiente lo cual concuerda con lo esperado según la fuerza elutrópica de cada solvente.

Al observar la eficiencia de cada solvente utilizado para la elución en la figura anterior, resulta que el acetonitrilo puro es quien tiene los mayores porcentajes de recuperación, y la mezcla de acetonitrilo-metanol es más eficaz que

cuando se utiliza metanol solo. La mezcla de acetonitrilo-agua es la menos eficiente, lo cual resulta lógico pues el acetonitrilo se encuentra más diluido y recordando que cuando se empleó mayor volumen de acetonitrilo para la elución se obtuvieron porcentajes de recuperación más bajos, era de esperarse que a un volumen de acetonitrilo diluido en agua la recuperación fuera aún más baja, producto de la disminución de la fuerza elutrópica de la solución resultante y a su vez por la disminución de la concentración del acetonitrilo, lo que indica que la disolución del solvente en agua disminuye la recuperación.

Influencia del realizar eluciones secuenciales con diferentes solventes de elución en la recuperación de los analitos

Se procedió a evaluar la actividad de la minicolumna de C_{18} con los analitos de interés cuando la elución se realiza en diversas etapas, entendiéndose por etapas eluciones combinadas de los solventes mencionados, esto en búsqueda de mejorar la recuperación de los mismos.

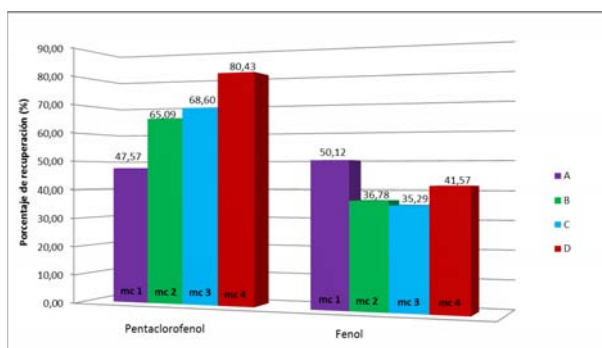


Figura 9: Porcentajes de recuperación totales obtenidos para pentaclorofenol y fenol a partir de extracciones secuenciales en función de las etapas de elución para la extracción con una minicolumna de C_{18} nueva en cada caso, representadas por mc1, mc2, mc3 y mc4., donde: A) Recuperación en dos etapas, B) Recuperación en tres etapas iniciando la recuperación con metanol, C) Recuperación en tres etapas iniciando la recuperación con acetonitrilo y D) Recuperación en cuatro etapas

De acuerdo a los resultados reportados en la Figura 9 se aprecia que a pesar de que se logran obtener mejores porcentajes de recuperación cuando se realizan extracciones empleando cada mezcla sola o cuando se emplea metanol solo, si se comparan los resultados obtenidos con la Figura 8

se observa que es el acetonitrilo puro quien tiene mayor influencia en la recuperación de los analitos, y no tiene sentido emplear otros solventes o realizar eluciones secuenciales con mezclas de ellos. De esta forma, además de garantizar el sistema que arroja la mayor recuperación también implica menor cantidad de reactivos empleados.

Influencia de la reutilización de las minicolumnas en la recuperación de los analitos de interés

El desarrollar una técnica experimental que implica uso de reactivos químicos contaminantes del medio ambiente y nocivos para la salud es importante buscar los medios para que la cantidad de desechos tóxicos que obligatoriamente resultan de la experimentación científica, que pasan a ser pasivos ambientales a los cuales debe dársele un tratamiento adecuado apegado a las normas y legislaciones no deja de ser una consecuencia indeseada de los procesos experimentales. Y en el caso de las minicolumnas, además surge la posibilidad de disminuir los costos y evitar los protocolos para su adquisición.

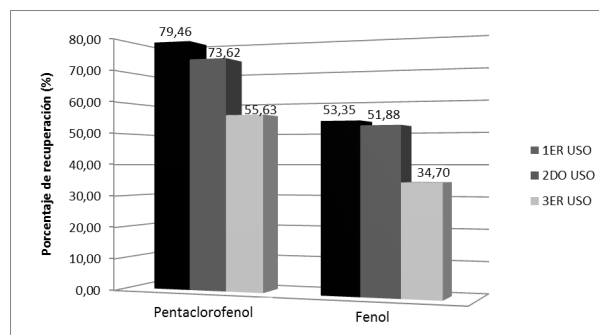


Figura 10: Porcentajes de recuperación totales obtenidos para pentaclorofenol y fenol a partir de dos extracciones secuenciales con 1mL de acetonitrilo en función del número de usos dados a UNA MINICOLUMNA DE C_{18}

En la Figura 10 se puede observar una disminución en la recuperación de ambos compuestos a medida que se reutiliza la minicolumna. Estos resultados concuerdan con lo esperado, la disminución de la recuperación puede deberse a diversos factores entre lo que se puede mencionar el hecho de que al quedarse parte de los analitos luego de cada uso, los sitios activados del adsorbente están menos disponibles para interactuar con los analitos de la nueva muestra que se carga aunque se evidencia que el proceso de limpieza

combinado con la activación sirve de lavado y logra retirar parte de la cantidad de los analitos que no logra ser recuperada luego de la carga. Sin embargo, ninguna recuperación corresponde al 100 % en ningún caso debido a las pérdidas inherentes a cada procedimiento experimental y si aun quedando restos de muestra el porcentaje de recuperación en función de los usos de la minicolumna disminuye, se puede concluir que el proceso no es eficiente, por lo tanto no es recomendable.

Tabla 3: Parámetros seleccionados para la de recuperación de pentaclorofenol y fenol con el método propuesto

Volumen de muestra	60 mL
Eluyente a emplear	Acetonitrilo
Volumen de elución	mL
Nº de extracciones secuenciales	Dos (2)
Posibilidad de reutilización	No

La Tabla 3 resume el sistema que permite la mejor actividad del material seleccionado en base al rendimiento de recuperación de pentaclorofenol y fenol presentes en muestras a emplear para las siguientes fases experimentales.

Figuras de mérito del método propuesto.

Los parámetros de calidad del sistema HPLC son los criterios cuantitativos instrumentales que permitieron decidir si el método realizado era adecuado o no para resolver el problema analítico, pues los mismos dieron a conocer el grado de concordancia mutua entre los datos obtenidos; a estos criterios comúnmente se les llama parámetros de calidad. Entre ellos se evaluaron: la desviación estándar relativa (RSD), límites de detección (LD), coeficiente de correlación lineal (R) y coeficiente de determinación (R^2) para cada analito en estudio.

En esta etapa de la investigación, una vez obtenidas las condiciones del proceso SPE más adecuadas para la preconcentración de pentaclorofenol y fenol, se procedió a evaluar el método mediante sus parámetros de calidad. Para ello fue necesario, preparar un rango de muestras sintéticas que estuviesen por el orden de partes por billón (ppb) a modo de encontrar el valor del máximo permisible (9 ppb o 0,009 ppm) de pentaclorofenol

en este intervalo de estudio. En la Tabla 4 se demuestra que se consideraron los porcentajes de pérdida por extracción para garantizar que el rango seleccionado no fuese menor al requerido para la puesta a punto del sistema.

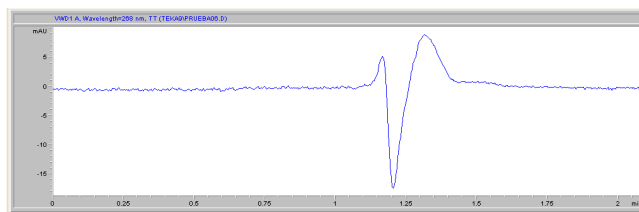


Figura 11: Cromatograma del perfil del solvente acetonitrilo a ser aplicado en la preconcentración de muestras de agua a las condiciones de operación: flujo 1 mL/min, $\lambda = 268$ nm, fase móvil: 75 % acetonitrilo-25 % metanol. En régimen isocrático con volumen de inyección de 15 μ L y columna de octadecilsilano C_{18}

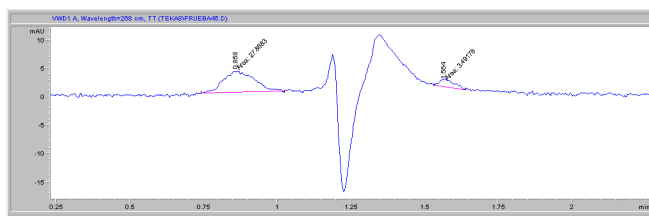


Figura 12: Cromatograma de muestras patrón de la mezcla de fenol y pentaclorofenol a una concentración ($7,4293 \pm 0,0001$) ppb de fenol y ($10,1803 \pm 0,0001$) ppb de pentaclorofenol luego de ser aplicadas las condiciones de SPE estudiadas en el apartado 4.3 a las condiciones de operación: flujo 1 mL/min, $\lambda = 268$ nm, fase móvil: 75 % acetonitrilo-25 % metanol. En régimen isocrático con volumen de inyección de 15 μ L y columna de octadecilsilano C_{18}

Al observar dos cromatogramas, uno correspondiente al perfil del solvente de extracción identificado en todos los sistemas de preconcentración observado en la Figura 11 y otro cromatograma en la Figura 12 correspondiente a los analitos una vez preconcentrados, observándose en esta última la presencia de ambos analitos y el frente del solvente bien definidos, el pentaclorofenol se extrae con éxito a través del sistema SPE propuesto, mientras que el fenol no presenta un comportamiento eficiente a concentraciones tan bajas, esto se debe a la polaridad, ya que la recuperación de los compuestos orgánicos mediante SPE, es altamente

Tabla 4: Preconcentración de muestras patrones para la puesta a punto del sistema preconcentrado

Curva instrumental		Pérdidas del patrón		Pérdidas del patrón		Concentración final del patrón			
		Fenol	PCF	Fenol	PCF	Fenol		PCF	
ppm	ppb	%	%	ppb	ppb	ppb	ppm	ppb	ppm
0,4000	6,6667			2,4213	0,8493	4,2453	0,2547	5,8173	0,3490
0,4500	7,5000			2,7240	0,9555	4,7760	0,2866	6,5445	0,3927
0,5000	8,3333			3,0267	1,0617	5,3067	0,3184	7,2717	0,4363
0,5500	9,1667			3,3293	1,1678	5,8373	0,3502	7,9988	0,4799
0,6000	10,0000			3,6320	1,2740	6,3680	0,3821	8,7260	0,5236
0,6500	10,8333			3,9347	1,3802	6,8987	0,4139	9,4532	0,5672
0,7000	11,6667			4,2373	1,4863	7,4293	0,4458	10,1803	0,6108
0,7500	12,5000	36,32	12,74	4,5400	1,5925	7,9600	0,4776	10,9075	0,6545
0,8500	14,1667			5,1453	1,8048	9,0213	0,5413	12,3618	0,7417
0,9000	15,0000			5,4480	1,9110	9,5520	0,5731	13,0890	0,7853
0,9500	15,8333			5,7507	2,0172	10,0827	0,6050	13,8162	0,8290
1,0000	16,6667			6,0533	2,1233	10,6133	0,6368	14,5433	0,8726
1,5000	25,0000			9,0800	3,1850	15,9200	0,9552	21,8150	1,3089
2,0000	33,3333			12,1067	4,2467	21,2267	1,2736	29,0867	1,7452
2,5000	41,6667			15,1333	5,3083	26,5333	1,5920	36,3583	2,1815
3,0000	50,0000			18,1600	6,3700	31,8400	1,9104	43,6300	2,6178
3,5000	58,3333			21,1867	7,4317	37,1467	2,2288	50,9017	3,0541

dependiente de la polaridad de los eluyentes, especialmente cuando se extraen varios analitos simultáneamente, este analito no posee tantos grupos polares como el pentaclorofenol.

Es concordante que mientras más diluido se encuentre el fenol, este tenga mayor afinidad por el soporte de sílice y no por el eluyente, por tanto se hace más difícil extraerlo de la minicolumna. No obstante en la figura 4.38 se presenta bien diferenciado. Cabe destacar que el máximo permisible del fenol es 0,5 ppm según la USEPA y el límite permisible del PCF según la normativa venezolana es muy bajo (9ppb), es decir que la concentración del fenol no es una limitante para el análisis HPLC, pero se requiere conocer sus concentraciones en el orden de los ppb ya que es a partir de este compuesto se derivan las reacciones colaterales del proceso de potabilización del agua donde se forma PCF, he allí la importancia de determinar al fenol en tan bajas concentraciones. En la figura 4.37 se puede observar la señal del blanco correspondiente al frente del solvente.

Los parámetros de calidad obtenidos se resumen en la Tabla 5, donde se observa que los estándares de pentaclorofenol y fenol presentaron una buena linealidad en las curva de calibración en el

rango de concentración analizado, con valores del coeficiente de determinación en el orden de 0,9894 y 0,9897 para cada compuesto respectivamente, mientras que para el coeficiente de correlación lineal estos valores mejoran a 0,9974 y 0,9949, lo que indica que existe un buen ajuste con la tendencia lineal, pues todos los coeficientes presentan valores muy cercanos a 1.

El estudio del límite de detección se realizó según el criterio de la relación definida como la señal del blanco (en este caso se empleó fase móvil) más tres veces su desviación estándar relativa, esto es una medida cualitativa y se entiende como la mínima concentración o la mínima masa de analito que se puede detectar para un nivel de confianza dado. Se obtuvo por tanto para el pentaclorofenol y fenol un valor de $(0,0300 \pm 0,0001)$ ppm para muestras sin pretratamiento. Este valor del límite de detección evidencia la necesidad de preconcentrar las muestras a estudiar ya que el valor máximo permisible reportado en la resolución del Ministerio de Sanidad y Asistencia Social (MSAS) N° SG-018-98 acerca de las Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable en Gaceta Oficial N° 36395 13-02-1998 afirma que para el pentaclorofenol es de 9 ppb o

Tabla 5: Parámetros de calidad del método propuesto para la determinación de pentaclorofenol y fenol en agua utilizando mezclas patrones

Especies estudiadas	Pentaclorofenol	Fenol
Ecuación (*) ($n' = 15$)	$S = 46,852C^{?3},7212$	$S = 2,2245C + 2,102$
Coeficiente de regresión lineal	0,9974	0,9949
Coeficiente de determinación	0,9894	0,9897
Desviación estándar relativa (%)	0,9390	4,7403
Rango de determinaciones (mg/L)	0,5000 – 1,0000	0,5000 – 1,0000
Límite de detección (**) (mg/L)	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$

* Variable dependiente: S = área de pico, mAU \times min

Variable independiente: C = concentración de las especies estudiadas, mg/L

** Definida como la señal del blanco más tres veces su desviación estándar

n' : número de inyecciones de la muestra

0,009 ppm, lo que indica que el límite de detección del método sin preconcentración está muy por encima del que se requiere para la evaluación del pentaclorofenol en muestras de agua potable.

El límite de detección del método se estimó para ambos compuestos presentando valores de 0,0120 μ g/L (ppb), lo cual mejora notablemente con respecto al método instrumental de HPLC, ya que dichos límites de detección se encuentran por debajo del máximo permisible para el pentaclorofenol 9 μ g/L (ppb) y por ende puede ser detectado por el sistema. En relación con la precisión, los analitos presentaron una desviación estándar relativa menor al 5 %, estos resultados demuestran que el método analítico para la cuantificación de pentaclorofenol y fenol no presenta variabilidad significativa de los datos obtenidos para cada compuesto, sin embargo al comparar ambos resultados entre sí se puede concluir que los datos del fenol tienen una mayor variabilidad que los datos del pentaclorofenol puesto que su desviación estándar relativa es mayor. La Tabla 5 contiene los parámetros de calidad obtenidos y que corroboran la robustez del sistema preconcentrado en muestras patrón.

Aplicabilidad del método – Pruebas estadísticas

La aplicabilidad del método consiste, en esencia, en confirmar y documentar que los resultados emanados de la aplicación del análisis instrumental son confiables. Para la determinación de pentaclorofenol y fenol esta fue chequeada utilizando muestras sintéticas que contenían las dos especies en estudio, cuya concentración se

obtuvo por interpolación de su área en la curva de calibración. Esta última se realizó mediante el uso del programa Chemstation® que calculó el área de cada pico, la cual sirve como parámetro analítico pues es directamente proporcional a la concentración del analito, por tanto fue fundamental contar con el integrador automático del *software*, ya que para efectos de la confiabilidad de los análisis permitió que las áreas de los picos fueran medidas de manera más exactas y reproducibles. La precisión estudia la variabilidad del método, para un nivel de confianza de 95 % ($p = 0,05$) la misma se evaluó a través del cálculo de la desviación estándar relativa (RSD). Para ello, Se analizaron 35 muestras sintéticas a fin de evaluar la aplicabilidad del método propuesto en muestras reales. Los resultados de la determinación de fenol y pentaclorofenol en diferentes muestras sintéticas de agua mediante extracción con minicolumnas C 18 modificadas y HPLC con detección UV muestran las diferencias entre las concentraciones encontradas y añadidas presentando un error promedio para el pentaclorofenol de 3,34 % y para el fenol de 7,92 %, en ambos casos no se supera el 10 % de incertidumbre, lo cual demuestra que el método planteado es reproducible en el intervalo de concentraciones y a las condiciones planteadas.

Se utilizó la prueba T -Student por parejas, la cual demostró que no hay diferencias significativas entre la concentración añadida y la concentración encontrada. El valor de la t estadística fue -1,9558 para pentaclorofenol y 0,7562 para el fenol. Estos valores resultaron ser menores que el t crítico

Tabla 6: Prueba t -Student para de dos muestras emparejadas de concentraciones sintéticas de PCF

	Encontradas	Añadida
Media	0,7432	0,7514
Varianza	0,0297	0,0273
Observaciones	35	35
Coefficiente de correlación de Pearson	0,9901	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	34	
Estadístico t	-1,9581	
P(T<=t) dos colas	0,0585	
Valor crítico de t (dos colas)	2,0322	

Tabla 7: Prueba T -Student para de dos muestras emparejadas de concentraciones sintéticas de fenol

	Encontrada	Añadida
Media	0,7601	0,7514
Varianza	0,0384	0,0273
Observaciones	35	35
Coefficiente de correlación de Pearson	0,9439	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	34	
Estadístico t	0,7563	
P(T<=t) dos colas	0,4547	
Valor crítico de t (dos colas)	2,0322	

2,032 para 34 grados de libertad y un límite de confianza de 95 %. De acuerdo a este análisis, el método de tratamiento de muestras realizado en el presente trabajo puede ser aplicado a muestras reales de agua potable de consumo humano, pues se acepta la hipótesis nula que corrobora que las concentraciones añadidas son estadísticamente iguales a las encontradas. Las Tablas 6 y 7 resumen de los resultados obtenidos mediante el *test* para cada compuesto.

Se aplicó también un estudio por regresión para complementar la prueba t -Students, pues en esta parte de la investigación es preciso garantizar que el método cumpla con los requerimientos de validación necesarios para ser aplicado en muestras reales. Lo que se quiere es que nuevamente la t estadística sea menor a la t crítica (2,034) con un 95 % de probabilidad y 33 grados de libertad, al aplicar la prueba mediante el programa de Excel, se obtiene un valor de t para el pentaclorofenol de 1,3275 y para el fenol 1,7670 lo cual favorece el estudio realizado, pues esto

indica que la pendiente y el intercepto de la recta de las concentraciones añadidas en función de las diferencias de las concentraciones encontradas y añadidas son estadísticamente iguales a cero, es decir no existen desviaciones significativas entre las dos variables analizadas, por lo tanto el método de tratamiento de muestras queda validado por un segundo estudio para ser aplicado tanto en muestras sintéticas como en reales. A continuación se muestran los valores obtenidos en las Tablas 8 y 9.

Evaluación de muestras reales tomadas al azar en diferentes puntos de toma de agua potable de la Gran Valencia con el sistema de tratamiento de muestra propuesto.

La evaluación de muestras reales en el método desarrollado se aplicó a muestras de agua potable de la población de la Gran Valencia, la cual está constituida territorialmente por cinco (5) municipios, a saber: Municipio Valencia, Municipio Autónomo Naguanagua, Municipio Autónomo San Diego, Municipio Libertador y el Municipio

Tabla 8: Análisis por regresión a muestras sintéticas de pentaclorofenol

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
Intercepción	-0,0336	0,0196	-1,7166	0,0954
Añadida	0,0338	0,0255	1,3275	0,1934

Tabla 9: Análisis por regresión a muestras sintéticas de fenol

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
Intercepción	-0,0820	0,0525	-1,5620	0,1278
Añadida	0,1206	0,0683	1,7671	0,0865

Los Guayos. De estos cinco municipios se seleccionaron al azar cuatro y en cada uno se consideró un punto para la toma de la muestra también escogidos al azar considerando que las muestras provinieran de redes de distribución directas de HIDROCENTRO, la accesibilidad al lugar para la toma y teniendo en cuenta que el objetivo de esta fase experimental no era realizar un muestreo sino recoger una muestra representativa de cada municipio para evaluar muestras reales tomadas en diferentes puntos de distribución a lo largo de La Gran Valencia con el método propuesto. La Figura 13 presenta los puntos de toma de las muestras escogidos:

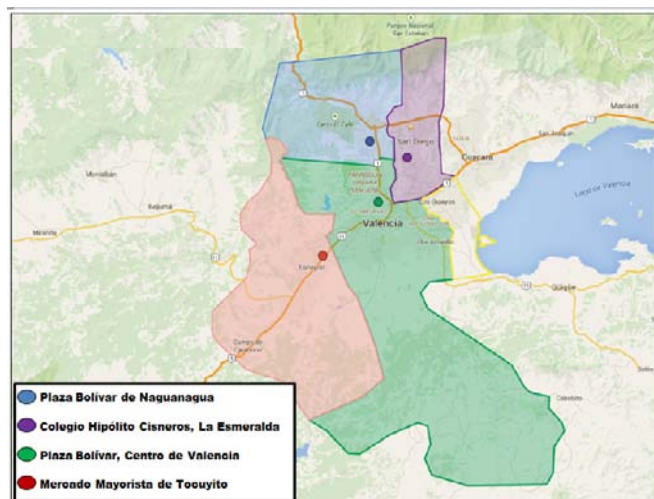


Figura 13: Puntos de recolección de muestra tomados al azar para los cuatro municipios seleccionados. Puntos: **verde**) M1: Municipio Valencia, **azul**) M2: Municipio Autónomo Naguanagua, **morado**) M3: Municipio Autónomo San Diego, y **rojo**) M4: Municipio Libertador

Aplicabilidad del método propuesto a muestras

reales

EL procedimiento llevado a cabo para el tratamiento de las muestras reales fue el mismo descrito para la evaluación de las muestras sintéticas. Las diferencias entre las concentraciones añadidas y las concentraciones encontradas de los analitos en estudio están en la Tabla 10.

Comparación de los valores de pentaclorofenol y fenol obtenidos en las muestras reales con los establecidos por las leyes

Como puede observarse en la tabla 4.33 las concentraciones encontradas en las muestras reales analizadas mediante el método propuesto para las cuatro muestras tomadas al azar en los municipios seleccionados de La Gran Valencia se encuentran en todos los casos por encima del límite permisible establecido por la Legislación Ambiental Venezolana [1], donde se establece una concentración máxima de pentaclorofenol en agua potable de 9 $\mu\text{g/L}$ (ppb), y aunque para el fenol no existe límite permisible en gaceta, la USEPA [11] establece como límite máximo de 0,5 mg/L (ppm) para el fenol en agua de consumo humano. Estos valores pueden deberse a que según los reportes oficiales de la planta Lucio Baldó y Alejo Zuloaga, que potabiliza el agua a consumir en cinco municipios del eje oriental de Carabobo presenta un exceso de cloro libre residual de 2,4 mg/L, aunque el máximo debería ser 1 ppm, según la Comisión Coordinadora Estatal de Ambiente, el agua sale de ambas plantas con valores como éstos, con la finalidad de garantizar la calidad bacteriológica del líquido hasta el último punto de la red de distribución, a través de las tuberías.

Tabla 10: Determinación de pentaclorofenol y fenol en muestras reales tomadas al azar en cuatro puntos de La Gran Valencia mediante la extracción en fase sólida seguido de un análisis mediante la técnica HPLC (Concentración añadida – Ca ($Ca \pm 0,0001$) ppm PCF 0,5000; Fenol 0,5000).

Muestra	Analito	Concentración promedio Obtenida - Co ($Co \pm 0,0001$) ppm	Concentración real Presente en la muestra – Cr $Cr = (Co-Ca)/60$ ($Cr \pm 0,0001$) ppm
M1	PCF	3,3368	0,0478
	Fenol	11,6425	0,1857
M2	PCF	3,5158	0,0503
	Fenol	4,5411	0,0674
M3	PCF	1,3731	0,0146
	Fenol	10,5395	0,1673
M4	PCF	1,0577	0,0093
	Fenol	9,9791	0,1580

Tabla 11: Concentraciones de pentaclorofenol y fenol encontradas en muestras de agua potable correspondientes a cuatro municipios de La Gran Valencia (límites máximos permisibles: PFC 9 ppb, Fenol 0,5 ppm)

Muestra	Analito	Concentración real Presente en la muestra $Cr = Co - Ca$ ($Cr \pm 0,0001$) ppm	Concentración real Presente en la muestra $Cr = Co - Ca$ ($Cr \pm 0,002$) ppb	Relación de aumento de la concentración real con respecto al límite permisible. -Ra
M1	PCF	0,0478	47,808	5,31
	Fenol	0,1857	185,708	0,37
M2	PCF	0,0503	50,263	5,58
	Fenol	0,0674	67,353	0,13
M3	PCF	0,0146	14,551	1,62
	Fenol	0,1673	167,325	0,33
M4	PCF	0,0093	9,295	1,03
	Fenol	0,1580	157,985	0,32

La Tabla 11 presenta los resultados obtenidos en las unidades establecidas por la legislación a fin de poder observar más claramente las diferencias.

Los valores de fenol encontrados para todas las muestras se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles. En el caso del PFC, para las muestras correspondientes al Municipio Valencia, Municipio Autónomo Naguanagua y el Municipio Autónomo San Diego se observan los valores más elevados de concentraciones de PCF con respecto al valor que establece la Legislación Venezolana para este compuesto.

Como se puede observar en la Tabla 11 la

relación de la concentración real encontrada en cada muestra y el máximo permisible para cada compuesto arrojó valores para pentaclorofenol se encontraron concentraciones de hasta aproximadamente 6 veces por encima del límite establecido en la legislación nacional. El valor permisible de concentración para el PCF en aguas destinadas al consumo humano es bajo debido a la gran toxicidad del compuesto. La concentración límite de exposición ambiental de pentaclorofenol para la población considerada por la legislación nacional como permisible, se basa en la suposición de que si no se supera ese límite, la mayoría de las personas

expuestas puede consumir el agua a lo largo de su vida, sin sufrir efectos en su salud. No obstante hay que señalar que esos límites no protegen a las personas especialmente sensibles y no son una garantía total, por falta de evidencias a largo plazo y es por esta razón que debe controlarse la presencia de estos compuestos en el agua de consumo humano [12].

Los aportes de este trabajo demuestran la importancia que representa el método propuesto para la determinación de las especies estudiadas, permitiendo de esta manera determinar su toxicidad en agua e identificar cada especie y su concentración, como es el caso del pentaclorofenol cuyo límite permisible es muy bajo debido a su acción cancerígena y mutagénica en los seres vivos [13].

4. Conclusiones

Los resultados del presente trabajo demuestran que el método propuesto para el pretratamiento de muestras de agua para la determinación de pentaclorofenol y fenol en mediante HPLC con detección UV es aplicable a muestras reales con límites de detección capaces de determinar los valores máximos permisibles establecidos por la normativa nacional e internacional para el caso del pentaclorofenol y el fenol respectivamente. El método propuesto es robusto y presenta además tiempos de análisis rápidos y confiables.

Agradecimientos

A la Dirección General de Malariología del estado Aragua por suministrar el patrón puro de Pentaclorofenol (sustancia únicamente suministrada por organismos gubernamentales). Al equipo del Centro de Investigaciones Química (CIQ) de la Facultad de Ingeniería y al Laboratorio de Procesos Estocásticos del IMYCA.

Referencias

- [1] Ministerio de Sanidad y Asistencia Social. Normas Sanitarias de Calidad del agua Potable, Resolución MSAS Nro. SG-018-98. *Gaceta Oficial*, (36395), febreo 1998.
- [2] S. Peña, J. Oletta y A. Carvajal. Contaminación del agua de consumo humano en los estados Carabobo, Aragua y Cojedes; Un grave problema de salud pública. *Alerta Epidemiológica*, 227, 2012.
- [3] P. Silva, L. Manganiello, N. Mendoza y C. Vega. Método rápido para la determinación de fenol y pentaclorofenol en agua potable mediante hplc con detección uv. *Revista Ingeniería UC*, 20(3):79-86, 2013.
- [4] F. Solsona y J. Méndez. Desinfección del agua. Technical Report PUB/02.83, Organización Panamericana de la Salud, Lima, Perú, 2002.
- [5] M. Olmedo. Subproductos de la desinfección del agua por el empleo de compuestos de cloro. efectos sobre la salud. *Higiene Sanidad Ambiente*, 8:335-342, 2008.
- [6] National Center for Environmental Health. Achievements in public health, 1900-1999: Control of infectious diseases. *Morbidity and Mortality Weekly Report (MMWR)*, 48(29):621-629, julio 1999. Reported by: National Center for Environmental Health; National Center for Health Statistics; National Center for Infectious Diseases, CDC.
- [7] E. Mohler and L. Jacob. Determination of phenolic-type compounds in water and industrial waste waters comparison of analytical methods. *Analytical Chemistry*, 29(9):1369-1374, 1957.
- [8] D. Harris. *Análisis Químico Cuantitativo*. Editorial Reverté, Barcelona, España, segunda edición, 2001.
- [9] A. Montañez. *Determinación de Compuestos Aromáticos en Agua Potable mediante Screening de Muestras y Cromatografía Líquida con Detección UV*. Tesis doctoral, Dirección de Postgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela, 2008.
- [10] F. Señoráns. *Nuevas técnicas de preparación de la muestra: MAE, ASE, SFE, SPE y SPME*. Tesis doctoral, Área de Tecnología de Alimentos, Universidad Autónoma de México, México, 2003. URL: <http://www.uam.es/otros/gruta/Research/Principal.htm>.
- [11] B. Jarrett and R. Kirby. Development document for the effluent limitations and guidelines for the ore mining and dressing point source category. volume i. final report. Technical report, Environmental Protection Agency, Washington, DC (USA). Effluent Guidelines Div., 1978.
- [12] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for chlorophenols. Technical report, US Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, USA, 1999.
- [13] WHO. *Guidelines for drinking-water quality: recommendations*, volume 2, chapter Chlorophenols in Drinking-water. World Health Organization, Geneva, Italia, 2004.

Tech note: Characterization of drinking water in Santa Rosa-La Hechicera Sector (Mérida, Venezuela).

J. Mayorga*, O. Mayorga

Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes (ULA), Mérida 25101, Venezuela.

Abstract.-

The sector Santa Rosa-La Hechicera (Mérida-Venezuela) has a population of about 7,000 people (about 1,000 in the village of Santa Rosa and the rest made up of students, faculty staff and workers of the faculties of Science, Architecture and Engineering of ULA, and the company Progal-ULA), who satisfy their water needs from the Albarregas river. The liquid goes to storage tanks and is then distributed to the users without any treatment. The objective of this research was to conduct physicochemical and bacteriological characterization of the drinking water in the sector, following the standard methodology, and to compare the results with the provisions of the environmental regulations in Venezuela. For measurements, samples were taken at 10 sites in the area, and these parameters were analyzed: temperature, taste, pH, total dissolved solids, conductivity, metals and coliforms (total and fecal). The results showed that, during the period of sampling, drinking water did not comply with the provisions of the rules regarding the bacteriological analysis, and that it was not safe for consumption, as it contained detectable levels of coliforms. A scheme of treatment that includes filtration and chlorination, and periodic review of drinking water quality was suggested.

Keywords: water treatment; drinking water; pollution.

Nota técnica: Caracterización del agua de consumo en el sector Santa Rosa-La Hechicera (Mérida, Venezuela).

Resumen.-

El sector Santa Rosa-La Hechicera (Mérida-Venezuela) tiene una población aproximada de 7 000 personas (cerca de 1 000 en el caserío Santa Rosa y el resto, formado por alumnos, profesores y personal administrativo y obrero de la ULA, de las facultades de Ciencias, Arquitectura e Ingeniería y la compañía Progal-ULA), quienes satisfacen sus necesidades de agua del río Albarregas. El líquido va a tanques de almacenamiento y se distribuye a los usuarios sin tratamiento previo. El objetivo de esta investigación fue efectuar la caracterización fisicoquímica y bacteriológica del agua de consumo en el sector, siguiendo la metodología estándar, y comparar los resultados con las normas ambientales vigentes en Venezuela. Para las mediciones, se tomaron muestras en 10 sitios del área, y se analizaron los parámetros: temperatura, sabor, pH, sólidos disueltos totales, conductividad, metales y coliformes (totales y fecales). Los resultados mostraron que, durante el lapso de muestreo, el agua no cumplió con lo establecido en las normas en cuanto al análisis bacteriológico, y no es segura para su consumo, ya que se detectaron coliformes. Se sugiere un tratamiento que incluya filtración y cloración, y la realización de exámenes periódicos de la calidad del agua.

Palabras clave: tratamiento de agua; agua de bebida; contaminación .

Recibido: Noviembre 2014

Aceptado: Julio 2015

*Autor para correspondencia

Correo-e: jmayorga@ula.ve (J. Mayorga)

1. Introducción

El agua constituye el líquido más abundante sobre la Tierra y representa el recurso natural más importante y la base de toda forma de vida. El crecimiento exponencial de la población y la expansión industrial han creado la necesidad de suministrar y distribuir el vital líquido en mayores cantidades [1]. Esta exigencia se ha satisfecho construyendo presas, embalses, desviaciones de ríos, tuberías y acueductos para llevar agua desde fuentes cada vez más distantes y poco contaminadas. En Venezuela, y especialmente en la zona de los Andes, el agua se asocia al desarrollo socio-económico de la comunidad, tanto desde el punto de vista del consumo, para cubrir sus necesidades básicas (aseo personal, bebida, preparación de alimentos, etc.), como para el riego, en el caso de la agricultura; además de sus usos en los campos industrial, comercial y turístico. Es importante conocer la calidad del agua que se consume, ya que puede contener componentes peligrosos para la salud, lo que requeriría un tratamiento de potabilización para alcanzar las propiedades deseadas. La caracterización del líquido incluye su muestreo y la realización de una serie de mediciones de parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos [2, 3, 4, 5]. En el caso del agua para consumo humano, en nuestro país se han establecido una serie de parámetros que determinan sus características más importantes, los cuales están incluidos en las Normas Sanitarias de Calidad de Agua Potable, NSCAP [6]. La caracterización del líquido incluye mediciones de componentes fisicoquímicos y bacteriológicos estipulados en las normas citadas y la comparación de los resultados con los valores establecidos en las NSCAP y en el Decreto 883 [7], donde se muestran las normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos de acuerdo al uso a que se destinan.

La comunidad de Santa Rosa está ubicada al noreste de la ciudad de Mérida (Venezuela), frente al Núcleo Pedro Rincón Gutiérrez (La Hechicera) de la Universidad de Los Andes (ULA). El agua que utiliza, tanto esta comunidad como el Núcleo La Hechicera y la empresa

Progal-Lácteos Santa Rosal de la ULA, proviene directamente del río Albarregas, y se lleva a los consumidores luego de su almacenamiento en tanques-depósito, sin ningún tipo de tratamiento físico o químico. La relación entre la comunidad de Santa Rosa y la Universidad de Los Andes (ULA) es muy estrecha y siempre ha existido desde sus inicios, ya que Santa Rosa se fue urbanizando y desarrollando por la cantidad de trabajadores y estudiantes de la Universidad que buscaban un lugar tranquilo, accesible y cercano a su zona de trabajo y estudio, particularmente del Núcleo la Hechicera (donde hay 3 Facultades de la ULA: Ingeniería, Arquitectura y Ciencias, con unas 5 000 personas) y el Instituto de Agronomía de la Universidad. En vista de que los usuarios del área utilizan el agua sin tratamiento, existe un peligro latente de contaminación y de transmisión de enfermedades por consumo del vital líquido, por lo que se requiere la evaluación de la calidad del agua de consumo, y la comparación de los resultados con los estándares físicos, químicos y biológicos establecidos en nuestro país. En la primera parte de este trabajo, se realiza una evaluación fisicoquímica y bacteriológica de la calidad del agua de consumo del Núcleo Santa Rosa-La Hechicera de la ciudad de Mérida, Venezuela y se sugiere un esquema de tratamiento, cuyo dimensionamiento corresponde a la segunda fase de esta investigación.

2. Metodología.

2.1. Área del estudio.

Santa Rosa. La comunidad de Santa Rosa está ubicada al noreste de la ciudad de Mérida, al pie del Parque Nacional la Culata. La atraviesan el río Albarregas y la quebrada La Mónica, y es un núcleo rural-urbano de aproximadamente 1.000 habitantes. Se encuentra a una altura entre 1.900 y 2.100 m snm. El clima es de páramo andino, con una alta tasa anual de precipitación. La vegetación corresponde a la de selva nublada andina. Los límites de la comunidad son: por el norte con el Monte Zerpa, el Páramo de los Conejos y la Sierra la Culata, por el sur con el núcleo La Hechicera de la ULA, por el este con el Cerro La Bandera y

por el oeste, con las comunidades Bella Vista y la Pedregosa. Dentro de la comunidad de Santa Rosa está ubicada la empresa Progal. El río Albarregas pasa entre la comunidad y el Núcleo La Hechicera de la ULA.

Conjunto Universitario Pedro Rincón Gutiérrez (La Hechicera). Se encuentra al lado derecho de la Comunidad de Santa Rosa. Es el conjunto de mayor extensión de la ULA en la ciudad de Mérida (con cerca de 1Km^2 de superficie). Lo conforman tres facultades: Ingeniería, Ciencias y Arquitectura, una Biblioteca integrada (para las 3 facultades), un Comedor Universitario, un área deportiva y la sede de la Dirección de Deportes (Ver Figura 1).

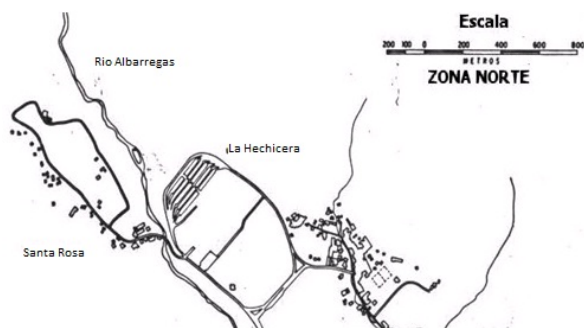


Figura 1: Área del estudio.

2.2. Muestreo

El Río Albarregas constituye la fuente de agua para consumo humano en las comunidades objeto del estudio. El muestreo se realizó en sitios apropiados sobre este río y en algunas casas de la comunidad, además de los tanques-depósito (Santa Rosa, Progal y la Hechicera), y en las tres Facultades de la ULA ubicadas en La Hechicera. La toma de muestras se realizó durante los meses de marzo a junio de 2014. La identificación de los sitios de muestreo aparece en la Tablas 1. Las siglas se refieren a los símbolos que se asignaron a las muestras para su identificación.

Para la toma de muestras, se utilizaron botellas plásticas nuevas de 500ml, que se enjuagaron primero con agua de la fuente a muestrear y se llenaron completamente. Se midió su temperatura y se calificó el sabor, se taparon y se les

Tabla 1: Identificación de los sitios de muestreo.

	Ubicación	Coordenadas UTM		Altura (msnm)
		Norte	Este	
FI	Facultad de Ingeniería	8° 37,689'	71° 9,018'	2028
FC	Facultad de Ciencias	8° 37,654'	71° 9,092'	2020
FA	Facultad de Arquitectura	8° 37,657'	71° 9,113'	2029
SR1	Bodega Santa Rosa	8° 37,581'	71° 9,549'	1978
SR2	Casa Familia A (Santa Rosa)	8° 37,560'	71° 9,474'	1958
SR3	Casa Familia B (Santa Rosa)	8° 37,523'	71° 9,341'	1943
CLO	Casa Familia C (Santa Rosa)	8° 37,583'	71° 9,540'	1983
TH	Tanque La Hechicera	8° 37,781'	71° 9,114'	2038
TC	Tanque Santa Rosa	8° 37,792'	71° 9,656'	2029
TP	Tanque Progal	8° 37,721'	71° 9,635'	2027

colocó la etiqueta de identificación. Se usaron muestras instantáneas. Posteriormente, se llevaron al laboratorio y se procedió a su caracterización fisicoquímica y bacteriológica.

Las coordenadas de los puntos de muestreo se midieron con un GPS Garmin modelo 50. En la caracterización del agua de consumo del área del estudio, se midieron los siguientes parámetros: temperatura, sabor, pH, conductividad, sólidos disueltos totales, grupo coliforme (totales y fecales) y metales. En todos los casos, se utilizó la metodología establecida en el Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF) [8]. Para la medición de la temperatura se utilizó un termómetro de vidrio. La prueba de sabor es organoléptica. La conductividad y los sólidos disueltos totales se midieron con un conductímetro Orión modelo 150 [9]. La prueba de coliformes se realizó mediante el procedimiento de tubos múltiples [8, 10]. Para la medición de concentración de los metales, se empleó un espectrofotómetro Buck Scientific Modelo 200 [8].

3. Análisis y Discusión de Resultados.

3.1. Temperatura.

Los resultados de la medición de la temperatura del agua en cada punto de muestreo se presentan en la Figura 2. La temperatura del agua depende de la hora y de los factores climáticos en el momento en que se recolecta la muestra. Durante el lapso

de muestreo, la temperatura del agua se mantuvo entre los 15 y 20°C (promedio de 17,8 °C) variando de acuerdo al día del muestreo, el clima, la hora y el lugar. Estos valores son apropiados, ya que permiten una alta solubilidad de oxígeno, lo que es importante para la calidad del líquido.

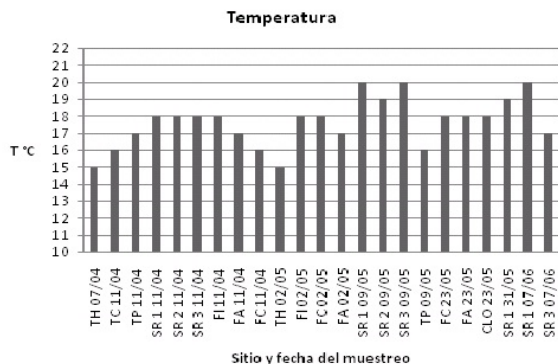


Figura 2: Resultados de la medición de temperatura para cada punto de muestreo.

3.2. Sabor.

Por ser el sabor un parámetro subjetivo (no existen instrumentos de medición, ni unidades de medida, ni registros) se le asignó una escala arbitraria, con valores del 0 al 5 (0 para un sabor muy desagradable y 5 para el sabor muy agradable). Se seleccionó un panel de degustación entre personas de la comunidad de Santa Rosa y de la ULA, que probó el agua, registrando luego la calificación del parámetro. Los resultados aparecen en la Figura 3. Puede observarse que el sabor se mantuvo en la mayoría de los casos en un valor de 4, (agradable al gusto). Para las muestras de los tanques de Santa Rosa y de Progal y en una de las muestras de la Facultad de Ciencias el valor del sabor fue de 3, lo que indica un valor intermedio. Puede decirse entonces que este parámetro no requiere modificación importante en el agua de consumo para la comunidad de Santa Rosa-La Hechicera, pues el líquido generalmente presenta un sabor agradable.

3.3. pH.

En la Figura 4 se muestran los valores de pH de cada una de las muestras. Los límites establecidos

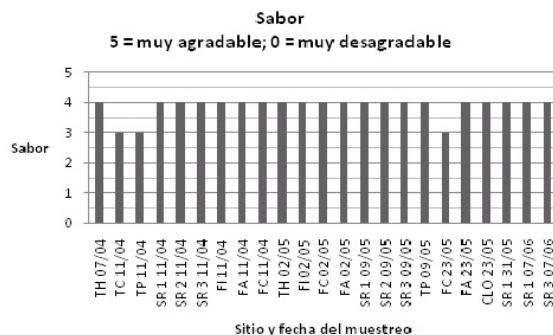


Figura 3: Resultados de la medición de sabor para cada punto de muestreo.

de pH en las Normas Sanitarias de Calidad de Agua Potable (NSCAP) y en el Decreto 883 son 6.5-8.5 y 6.0-8.5, respectivamente.

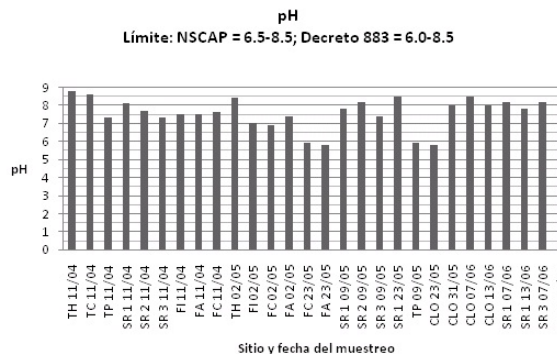


Figura 4: Resultados de la medición de pH para cada punto de muestreo.

En el sector Santa Rosa-La Hechicera, el pH en la mayoría de las muestras estuvo dentro del rango de 6 a 9, valores típicos del agua potable. Sólo cuatro muestras presentaron un pH menor a 6, lo que podría atribuirse a descomposición de materia orgánica presente en el líquido, quizás por falta de mantenimiento de los tanques de almacenamiento del agua. Estos resultados permiten catalogar, en cuanto al pH se refiere, a este líquido como un agua apta para uso humano, ya que se encuentra dentro de los límites establecidos por las NSCAP y el Decreto 883.

3.4. Conductividad.

En la Figura 5 aparecen los resultados de conductividad. La conductividad del agua de

consumo del sector Santa Rosa y La Hechicera estuvo dentro del rango de 60 a 85µs/cm, valores que corresponden al agua potable, (50 a 100µs/cm, Standard Methods [8]), por lo que se puede decir que según este parámetro el agua está apta para el consumo de la población. Cabe destacar que ni las NSCAP ni el Decreto 883 especifican valores de conductividad para el agua de consumo en Venezuela.



Figura 5: Resultados de la medición de conductividad para cada punto de muestreo.

3.5. Sólidos disueltos totales (SDT).

En la Figura 6 se presentan las concentraciones de SDT para cada sitio muestreado. Los límites para este parámetro en las NSCAP y en el Decreto 883 son de 500 y 1500mg/L, respectivamente. Puede observarse que el valor máximo medido fue de 37mg/L, por lo que, en relación con este parámetro, el agua de consumo se encuentra por debajo del valor máximo permitido.

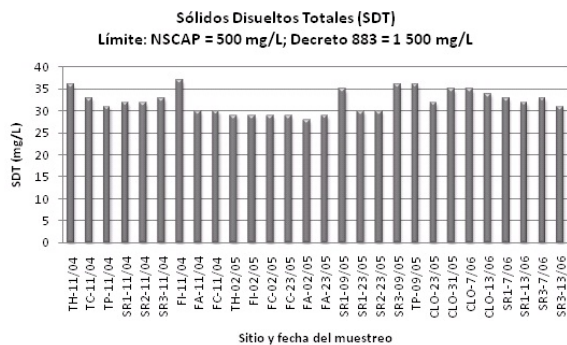


Figura 6: Resultados de la medición de sólidos disueltos totales para cada punto de muestreo.

3.6. Grupo coliforme (totales y fecales).

Este es el parámetro más importante en la caracterización del líquido para consumo humano, debido a que el agua potable no debe contener bacterias coliformes (como lo establecen las NSCAP). El Decreto 883 [7] fija para aguas tipo 2A que requieren sólo desinfección el límite máximo de 2.000NMP/100ml (léase el numero más probable de 2000 por 100ml) y 10.000NMP/100ml para las del tipo 2B, que se potabilizan con métodos convencionales de tratamiento. La Figura 7 muestra los resultados obtenidos. En todas las muestras analizadas se encontraron coliformes totales con una concentración entre 33NMP/100ml y 280NMP/100ml. En referencia a los coliformes fecales, su concentración estuvo entre 11NMP/100ml y 170NMP/100ml (excepto en dos muestras, donde estuvo ausente). Evidentemente, en este aspecto tan importante, el agua no cumple con lo estipulado en las normas ambientales. Como se mencionó previamente, la comunidad en estudio no dispone de un tratamiento del agua, por lo que es muy importante evaluar la calidad del líquido, sobre todo su análisis bacteriológico, ya que la contaminación del agua resulta por la presencia de microorganismos patógenos, que son responsables de muchas enfermedades, siendo las diarreicas las que con más frecuencia se presentan en Venezuela.

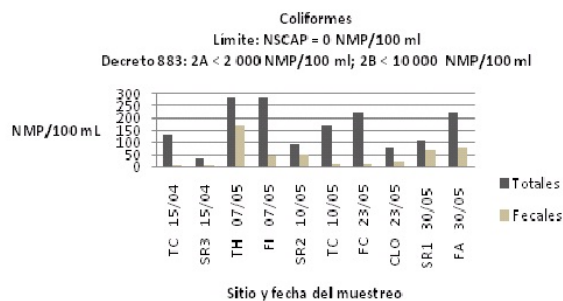


Figura 7: Resultados de la medición de coliformes totales y fecales para cada punto de muestreo.

La mayor concentración de colonias de coliformes fecales se encontró en el Tanque de La Hechicera y en las muestras de las tres Facultades de la ULA, lo que representa un riesgo para la comunidad universitaria que utiliza el

líquido para consumo en esa zona de la ciudad. Esta contaminación bacteriana puede atribuirse al descuido y abandono en el que se encuentra el tanque de almacenamiento, que no recibe ningún tipo de limpieza ni de mantenimiento.

En la comunidad de Santa Rosa, aunque los niveles de contaminación bacteriológica son menores (seguramente por las condiciones del tanque que surte a esa comunidad, y la limpieza ocasional que recibe de la misma comunidad), también se detectó la presencia de coliformes, lo que indica que en tanto el agua de La Hechicera, como la de Santa Rosa requieren de tratamiento de desinfección para su consumo seguro.

Por esta razón, se requiere la implementación de un sistema de potabilización que incluya la eliminación de microorganismos patógenos [11, 12, 13], debido a que su consumo en las condiciones actuales puede representar un riesgo para la salud de los usuarios y podría llegar a ocasionar una epidemia en el sector.

3.7. Metales.

Tomando como referencia las NSCAP, en las muestras tomadas el primer día, se analizó el contenido de los siguientes metales: aluminio, cobre, manganeso, cinc, cadmio, cromo, níquel, plomo, sodio y hierro. La técnica empleada (absorción atómica) sólo permitió medir sodio y hierro, mientras que para el resto, su nivel de concentración en las muestras era no detectable (ND).

En la Figura 8 aparecen los resultados de las mediciones de sodio y en la Figura 9, los correspondientes al hierro. En cuanto al sodio, se encontró que todas las muestras tienen concentraciones muy bajas del metal, en todos los casos valores inferiores a 4ppm. Estos niveles de sodio están muy por debajo de lo estipulado en las NSCAP y el Decreto 883 (valor máximo permisible: 200mg/L en ambos casos). La concentración de sodio es mayor en el sector Santa Rosa que en La Hechicera, lo que podría atribuirse a contaminación del tanque depósito de la Comunidad de Santa Rosa (probablemente con restos de compuestos utilizados para la limpieza del recipiente, como el hipoclorito de sodio), o a

otras fuentes alternas al río que están alimentando dicho tanque o a la comunidad servida, con valores de concentración de sodio mayores a las del Río Albarregas.

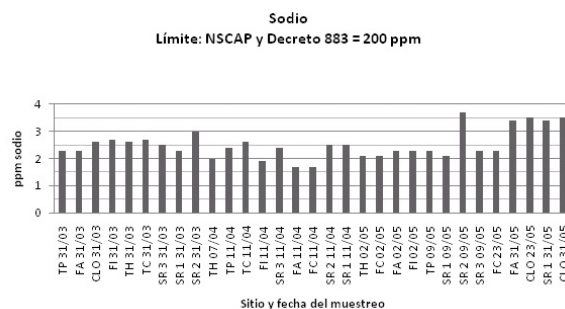


Figura 8: Resultados de la medición de sodio para cada punto de muestreo.

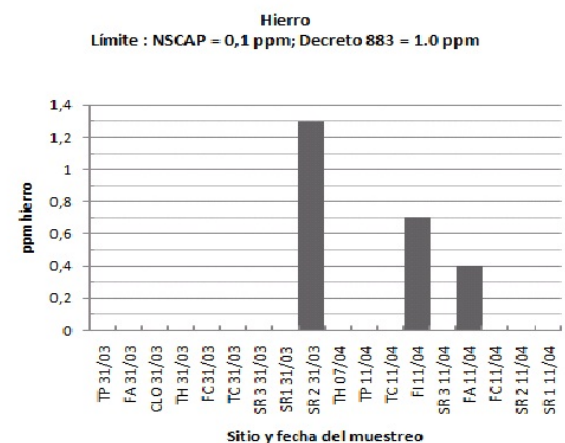


Figura 9: Resultados de la medición de hierro para cada punto de muestreo.

En relación con el hierro, sólo se detectaron concentraciones del metal en tres de las muestras estudiadas (SR2 el 31/03, Facultad de Ingeniería el 11/04 y Facultad de Arquitectura el 11/04). Las concentraciones encontradas en los tres sitios pueden atribuirse a solubilización del metal presente en los sistemas de tuberías de tales puntos de muestreo.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de las mediciones realizadas, se puede afirmar que durante el lapso de muestreo, es decir, del 31/03/2014 al 13/06/2014, el agua de consumo del sector Santa Rosa-La Hechicera presentó las siguientes características (valores promedio):

Temperatura: 15 a 20°C. Sabor: Agradable. pH: 6 a 9. Conductividad: 60 a 85 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Sólidos disueltos totales: 25 a 40 ppm. Coliformes totales: Presentes en la mayoría de las muestras. Sodio: 2 a 4 ppm. Hierro: Ausente en todas menos 3 muestras, con un máximo de 1,3 ppm.

4. Conclusiones.

Los parámetros fisicoquímicos evaluados permiten afirmar que al respecto, el agua de consumo cumplió con los parámetros de las Normas Sanitarias de Calidad de Agua Potable y del Decreto 883.

Por su parte, la caracterización bacteriológica y la presencia de coliformes hace presumir una contaminación por heces, que hace inseguro el consumo del agua, y que podría producir el cualquier momento enfermedades entéricas en la población. Esto indica que en tal aspecto, el agua no cumplió con lo establecido en las Normas Sanitarias de Calidad de Agua Potable, aunque no supera los límites establecidos en el Decreto 883, por lo que se debe informar, tanto a la comunidad de Santa Rosa, a través del Consejo Comunal, como a las autoridades de la Universidad, de los resultados de este estudio y del peligro que representa el consumo del agua en tales condiciones. En consecuencia, debe someterse al agua a un proceso de tratamiento de potabilización, que incluya filtración y cloración, para eliminar los microorganismos presentes. Mientras se implementa el tratamiento del agua, debería promoverse en la comunidad el consumo de agua hervida, sobre todo en los segmentos más sensibles de la población (niños, ancianos, embarazadas y enfermos).

Referencias

- [1] G. Heinke y H. Glynn. *Ingeniería ambiental*. Pearson Educación, 2 edición, 1999.
- [2] S. Ananthakrishnan, K. Loganathan and A. Jafa. Study on ground water quality and its suitability or drinking purpose in alathur block-perambalur district. *Archiv. Appl. Sci. Res*, 4(3):1332–1338, 2012.
- [3] N. Kankal, M. Indurkar, S. Gudadhe and S. Wate. Water quality index of surface water bodies of gujarat, India. *Asian J. Exp. Sci*, 26(1):39–48, 2012.

- [4] Haroon Sajjad, Syed Mohammad Rashid, Sandip Prasad, et al. Assessment of groundwater quality in meerut city, India. *International Journal of Environmental Protection*, 3(2):20–26, 2013.
- [5] G. Achuthan Nair, Jalal Ahmed Bohjuari, Muftah A. Al-Mariami, Fathi Ali Attia and F. F. El-Touml. Groundwater quality of north-east Libya. *Journal of Environmental Biology*, 27(4):695–700, 2006.
- [6] República de Venezuela. Normas sanitarias de calidad del agua potable. *Gaceta Oficial de la República de Venezuela*, 36395:10–14, 1998.
- [7] República de Venezuela. Decreto N° 883. Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. *Gaceta Oficial de la República de Venezuela*, 5021 Extraordinario:1–14, 1995.
- [8] American Public Health Association, M. C Rand, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, D.C. : American Public Health Association, 14 edition, 1976. Index.
- [9] C. Sawyer, P. McCarty y G. Parkin. *Química para ingeniería ambiental*. McGraw-Hill, 2001.
- [10] J. Romero. *Acuiquímica*. Escuela Colombiana de Ingeniería, Bogotá, Colombia, 1 edición, 1996.
- [11] J. Romero. *Acui purificación*. Escuela Colombiana de Ingeniería, Bogotá, Colombia, 1993.
- [12] Departamento de Sanidad del Estado de Nueva York. *Manual de tratamiento de aguas*. Limusa, México, 2006.
- [13] R. Letterman. *Calidad y tratamiento del agua: manual de suministros de agua comunitaria*. McGraw-Hill Interamericana de España, Madrid, España, 2002.

Normas para la presentación de artículos

Generales

1. Línea editorial

Revista Ingeniería UC, considerará para su difusión trabajos *originales e inéditos* relacionados con las ramas de la ingeniería así como de las ciencias aplicadas a la misma.

1.1. Tipos de trabajos

- a Artículos de investigación inéditos con un máximo de veinte (20) páginas.
- b Notas técnicas con un máximo de cinco (5) páginas.
- c Artículos de actualización científica que resuman el Estado del Arte de un área específica de la ingeniería con un máximo de doce (12) páginas.
- d Artículo invitados especiales con un máximo de veinte (20) páginas.
- e Cartas al editor.

Al enviar un artículo a Revista Ingeniería UC, el autor del trabajo está comprometido en forma formal que el trabajo es original e inédito, manifiesta su conocimiento de las normas de la revista y que su trabajo será arbitrado.

1.2. Estilo

La redacción de los trabajos puede realizarse en idioma castellano o inglés. El trabajo original debe ser redactado en formato \LaTeX o en su defecto en Microsoft Word.

Los trabajos en Word deben emplear una fuente de la familia Times, estar almacenado en disco compacto y presentar tres copias en físico.

Los trabajos en \LaTeX deben incluir los archivos pdf, tex y una carpeta comprimida con las figuras en eps (o png)

Figuras

Las figuras deben ser en escalas de grises claros, no color, en formato vectorializado preferiblemente png o eps (también se admiten los formatos CompuServe gif o jpg, si estas son de alta calidad y trabajó en word) deben añadirse en archivos independientes y numeradas. Las leyendas o descripciones de las figuras no pueden estar embutidas en éstas, deben ser incluidas en el texto del trabajo y en un archivo aparte llamado Leyenda de Figuras.

Tablas:

Las tablas no pueden ser resaltadas por ningún tipo de color. Solamente los textos a resaltar mediante “negritas”. También deben incluirse las tablas en archivos aparte numerados y es necesario incluir un archivo con las leyendas de las tablas.

Toda tabla y/o figura deben ser numeradas en arábigos (1, 2, ...), citadas y suficientemente comentada en el texto del trabajo. La cita sería en la forma: “en la Figura 3”, “en la Tabla 2”, por ejemplo (sin abreviar). Toda tabla o figura debe tener un ancho máximo de 17,5cm.

No es estilo de la revista frases como; “en la Figura siguiente” o en la “Tabla anterior”

Los artículos provenientes del exterior del país serán aceptados a través de correo electrónico.

El orden a seguir para la redacción del trabajo es el siguiente:

1. Portada,
2. Introducción
3. Metodología o Desarrollo de la Investigación
4. Análisis y Discusión de Resultados
5. Conclusiones y
6. Referencias Bibliográficas.

La portada debe contener:

- Título del trabajo en castellano y en inglés, con un máximo de 20 palabras.
- Nombre(s) del autor(es) y su dirección(es) institucionales completa(s), dirección postal, correo electrónico del autor para correspondencia (sólo será publicado el correo electrónico del autor para correspondencia).
- Resumen del trabajo en castellano y en inglés (Abstract) con una extensión máxima de 200 palabras.
- Al final tanto del resumen como del abstract debe agregarse entre tres (3) a cinco (5) palabras clave.

Los encabezamientos de cada sección se escriben tipo título, mayúsculas sólo en la primera letra.

citas

Las citas de referencias en el texto, contendrán el nombre del autor principal seguido de corchetes con el número correspondiente a la referencia, por ejemplo: Beale [9], o simplemente el número de la referencia bibliográfica [9], sin citar al autor.

Referencias

Para los artículos en \LaTeX se usará el estilo de bibliografía “unrt”.

Las referencias bibliográficas se escribirán en orden de citación, deben ser completas y contener todos y cada uno de los datos para identificarla.

Se pueden citar:

- Artículos de revistas.
- Artículos de memorias de congresos.
- Artículos en colecciones.
- Capítulos en un libro.
- Memorias de congresos.
- Libros
- Tesis doctorales
- Trabajo de grado de materia
- Trabajos especiales de grado.
- Informes técnicos.
- Manuales técnicos.

No se permiten direcciones electrónicas ni páginas web.

En el caso de artículos de revista contendrán:

- Autor(es) (Apellidos nombres, tipo título).
- Título.
- Nombre de la revista,

- volumen,
- número,
- páginas y
- año de publicación

Por ejemplo:

[9] Beale G.O., Arteaga F.J. y Black W.M. Design and Evaluation of a Controller for the Process of Microwave Joining of Ceramics. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 39(4), 301–312, 1998

En caso de libros ha de incluirse: Autor(es), título, editorial, lugar de publicación y año de publicación.

Por ejemplo:

[9] Hill J.M. and Dewynne J.N. *Heat Conduction*. Blackell set. Pub. , London, 1992

En caso de colección editada: Autor(es). Título, En: editor, año, título, volumen, editorial, lugar, número de páginas y año de publicación.

Por ejemplo:

[11] Kalla S. L. and Galué L. (1993): Generalized fractional Calculus. Global Publishing Company, USA, 145-178.

Se recomienda a los autores tener en cuenta las normas internacionales de nomenclatura para la utilización de símbolos, unidades y abreviaturas.

2. Notas Finales

Los artículos serán sometidos a arbitraje previa a la publicación. Se podrán entregar separatas por tema a solicitud del autor, cuyo costo será a convenir

REVISTA INGENIERÍA UC
FACULTAD DE INGENIERÍA,
UNIVERSIDAD DE CARABOBO
CAMPUS BÁRBULA, NAGUANAGUA,
ESTADO CARABOBO,
CÓDIGO POSTAL 2008,
VENEZUELA www.ing.uc.edu.ve/revistaing
www.servicio.cid.uc.edu.ve/ingenieria/revista/index.htm
Correo-e: revistaing@uc.edu.ve

Authors Information

General

1. Editorial line

Revista INGENIERÍA UC will considerer for publication contributions related with the areas of Engineering and Applied Science.

1.1. Type of Manuscripts:

- a Unpublished research articles with a maximum length of twenty (20) pages.
- b Technical Notes, with a maximum of five (5) pages.
- c State of the Art Articles (Update Articles) of a specific engineering field (maximum of twenty (20) pages).
- d Articles sent by invited guests, maximum of twenty (20) pages.
- e Letter to Editor.

Submitting an article to Revista Ingeniería UC, the work author is committed to formal so that the paper is original and unpublished, he shows his knowledge of Revista Ingeniería UC standards and that his work will be refereed.

1.2. Article Style

Articles may be sent either in Spanish or English. The original work should be written using \LaTeX or in Microsoft WORD.

The Word works must employ a fount of family Time, to be stored in compact disk and to present three copies in physical.

The labored in \LaTeX must include the files pdf, tex and a folder with the figure in eps.

The figures must be in gray scale, no color, preferable in format png or eps (also admit the formats CompuServe gif or jpg if these are of high quality) must to be added in records separated and numbered. Figures caption or descriptions can not be into these, must be includes in the text of the work and in a file apart called Figure Caption.

The table can not be protruded by any type of color. Only the texts to be produced by means of "bold type". Also must to be included in others files numerated and it is necessary to include a file with table caption.

All table and/or figure must be numbered in arabic (1, 2, 3, ...) and cited in the text of the work. The quote would be in the manner: "In Figure 3", "in Table 2", for example (without

abbreviating). All board or figure must have a wide maximum of 17,5cm.

The articles coming from other country are accepted through electronic mail (email). The writing sequence for the articles shall have these steps: Title Page, Introduction, Methodology or Research Development, Analysis and Discussion of Results and Conclusions, and References.

The Title page should contain:

- Title of the work in Spanish and English, maximum 20 words.
- Full name(s) of author(s) with Full Institutional Address(es) (Address, Telephone, Email).
- Summary of the work in Spanish and in English (Abstract) with a maximum of 200 words for Unpublished, State of the Art articles and Technical Notes.
- At the end of the Summary in Spanish and Abstract in English three to five (3 to 5) Key Words should be added.

Text references must contain the name of the main author followed by the corresponding number of reference; for example: Jhonson [9], or simply [9] with no author name.

For \LaTeX work will use bibliography style "unsrt".

References will be written in order of citation, complete and should contain: author(s) (in caps and lower case), full title, journal, volume, number, pages and year of publication. For example:
Beale G. O. Arteaga F. J. and Black W.M., Design and Evaluation of a Controller for the Process of Microwave Joining of Ceramics. *IEEE Transactions of Industrial Electronics*. 39(4), 301-312, 1992.

In the case of Books: Author(s) (in caps and lower case), title, publisher, place and year of publication should be included. For example:

Hill J. M. and Dewynne J. N. *Heat Conduction*. Blackell Set. Pub., London, 1987.

Work in an edited collection: Author(s) (in caps and lower case), title. In: editor, title, volume, publisher, place and year. For example:

Kalla S. L. and Galué L. Generalized fractional, in *Calculus*. Global Publishing Company, USA, 145-178, 1997.

It is recommended to the authors to follow the International Nomenclature Norms (symbols, units and abbreviations).

2. Final Notes

Articles will be submitted for the reviewing process before they can be published. Offprints can be sent for article with a request from the Author(s). Any charge will be arranged by mutual agreement.

REVISTA INGENIERÍA UC
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD DE
CARABOBO
CAMPUS BÁRBULA, NAGUANAGUA, ESTADO
CARABOBO,
CÓDIGO POSTAL 2008, VENEZUELA
www.ing.uc.edu.ve/revistaing
www.servicio.cid.uc.edu.ve/ingenieria/revista/index.htm
email: revistaing@uc.edu.ve

Revista Ingeniería UC
agosto 2015, Volumen 22
Número 2

Se encuentra indexada en:

REVENCYT (Venezuela); Actualidad Iberoamericana (CIT-Chile);

IEE/INSPEC (United Kingdom UK); LATINDEX (México);

REDALYC (México); PERIÓDICA (México)

Contenido General: página III



Revista INGENIERÍA UC
Impreso en Publicaciones de la
Facultad de Ingeniería de la
Universidad de Carabobo,
Campus de Bárbula,
Venezuela