

ISSN: 2343 - 6360 / Depósito legal: ppi 201402ZU4464

N° 10 Enero - Junio 2016

Revista Tecnocientífica URU



FONDO EDITORIAL BIBLIOTECA

Universidad **R**afael **U**rdaneta

Revista Tecnocientífica URU

ISSN: 2343 - 6360 / Depósito legal: ppi 201402ZU4464

2015© Fondo Editorial Biblioteca Universidad Rafael Urdaneta
Facultad de Ingeniería
Maracaibo, Venezuela

Coordinación editorial: Lcda. Hosglas Sanchez
Portada: Lcda. Luz Elena Hernández
Diseño y maquetación: Thajía Di Gaetano

SE ACEPTAN CANJES

Se prohíbe la reproducción total o parcial de esta revista en cualquier forma, sin la autorización de los editores.



Universidad Rafael Urdaneta

Revista Tecnocientífica URU

ISSN: 2343 - 6360 / Depósito legal: ppi 201402ZU4464

Comité Editorial

| | |
|-----------------------------|---------------------------|
| Profesor Jubert Pérez | Profesor Luis Rojas |
| Profesor Sergio de Pool | Profesora Russet Riquelme |
| Profesores Edixon Gutiérrez | Profesor Cezar García |
| Profesora Jhanna Brieva | Profesora Jenny Márquez |

Profesor Alfredo Villalobos
Editor – Jefe

Br. María Daniela Uzcátegui
Asistente Editorial

Comité de Asesores

| | |
|--------------------------------------|---|
| MSc. Oscar Urdaneta (Venezuela) | Dra. Anali Machado (Canadá) |
| Dr. Shyam Kalla (India) | MSc. Ramón Cárdenas (Venezuela) |
| Dr. Cezar García (Venezuela) | Dr. Maulio Rodríguez (Venezuela) |
| Dr. José Sarabia (Venezuela) | Dr. Katsuyuki Nishimoto (Japón) |
| Dr. José Rincón (Venezuela) | Dr. Jorge Sánchez (Venezuela) |
| MSc. Zulay Másrmol (Venezuela) | Dra. Yaxcelys Caldera (Venezuela) |
| Dra. Cateryna Aiello (Venezuela) | Dra. Oladis de Rincón (Venezuela) |
| Dra. Elba Michelena (Panamá) | Dr. Nelson Márquez (Venezuela) |
| Dr. Rafael Aracil (España) | Dr. Ramón Cova (Canadá) |
| MSc. Salvador Conde (Venezuela) | Dr. Mourad E.H. Ismail (Estados Unidos) |
| Dr. Ever Morales (Ecuador) | Dra. Marinela Colina (Venezuela) |
| Dra. Nola Fernández (Venezuela) | Dr. Freddy Isambert (Venezuela) |
| Dr. Helí Lugo (Venezuela) | Dr. Miguel Sánchez (Venezuela) |
| Dr. Ras Patnaik (Estados Unidos) | Dr. Jorge Barrientos (Venezuela) |
| Dr. Gerardo Aldana (Venezuela) | Dr. Ernesto Cornieles (Venezuela) |
| Dra. Susana Salinas (Estados Unidos) | MSc. Augusto Galo (Venezuela) |
| MSc. Lenin Herrera (Venezuela) | MSc. Nerio Villalobos (Venezuela) |
| Dra. Laugeny Díaz (Venezuela) | |

Revista Tecnocientífica URU es un instrumento de divulgación científica adscrito a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Rafael Urdaneta, Maracaibo, Venezuela. Es una revista arbitrada con periodicidad semestral, contentiva de artículos científicos originales no publicados en las áreas de Ingeniería y Arquitectura y otras disciplinas directamente relacionadas con éstas, de autoría individual o colectiva, que cumplan con las normas de publicación.

La correspondencia debe ser enviada a: Editor Jefe, ***Revista Tecnocientífica URU***.

Dirección: Universidad Rafael Urdaneta, Av. 2 c/Calle 86, entrada Sur del Parque Vereda del Lago, Maracaibo, Venezuela.
Teléf. (58) (261) - 2000887, Fax (58)(261) 2000868. Correo electrónico: revistatecnocientificauru@gmail.com

La Revista Tecnocientífica URU está indizada en el Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología REVENCYT (Código RVR-070).

Universidad Rafael Urdaneta

Dr. Jesús Esparza Bracho, Rector
Ing. Maulio Rodríguez, Vicerrector Académico
Ing. Salvador Conde, Secretario

Ing. Oscar Urdaneta
Decano de la Facultad de Ingeniería

Ing. Rómulo Rincón
Decano (E) de la Facultad de Ciencias Agropecuarias

Ing. Jubert Pérez Zabala
Director de la Escuela de Ingeniería en Computación

Ing. Nancy Urdaneta
Directora de la Escuela de Ingeniería Civil

Ing. Arnaldo Largo
Director de la Escuela de Ingeniería Eléctrica

Ing. Nelson Molero
Director de la Escuela de Ingeniería Química

Ing. Ana Irene Rivas
Directora de la Escuela de Ingeniería Industrial

Ing. Carlos Belinskif
Director de la Escuela de Ingeniería en Telecomunicaciones

Arq. Carlos Aguilar
Director de la Escuela de Arquitectura

Contenido

| | |
|---|----|
| Presentación | 9 |
| Efecto de la temperatura de calcinación de la sílice en el sistema Pt/CeO ₂ /SiO ₂ para la oxidación del metano. Effect of silica calcination temperature in the system Pt/CeO₂/SiO₂ for methane oxidation. <i>Julio Moreno, Jeannette Zarraga, Dora Finol y Victor Ferrer.</i> | 11 |
| Diseño de una red de monitoreo de calidad de aire para un complejo petroquímico. Design of a network of monitoring of air quality for a petrochemical complex. <i>Eudo Nava, Rina Simancas y César García.</i> | 27 |
| Efecto de la aireación en la producción de abono orgánico mediante la fermentación en estado sólido del desecho de uva blanca. Effect of aeration in the organic fertilizer production by solid state fermentation of waste white grape. <i>Jhanna Brieva, José R. Ferrer, Carlos Fernández Bravo y Jorge Ortega.</i> | 41 |
| Incidencia de los residuos y contaminantes químicos en alimentos de origen animal y vegetal. Incidence of chemical residues and contaminants in food of animal and vegetable origin. <i>Juan Belandria, Mary Andara, Juan Arias y Adriana Urdaneta.</i> | 51 |
| Perfil de aminoácidos de dietas formuladas para la alimentación de peces utilizando residuos de procesamiento industrial de crustáceos. Aminoacid profile in formulated diets for fish feed by using industrial waste processing crustaceans. <i>Mary Andara, Juan Arias, Jean Belandria, Jhanna Brieva y Willy Gomez.</i> | 59 |
| Desarrollo de un algoritmo que implemente el método de diferencias finitas para resolver las ecuaciones de Einstein utilizando el formalismo 3+1 de la relatividad numérica. Development of an algorithm that implements the finite difference method to solve Einstein's equations via the 3+1 formalism numerical relativity. <i>Favio Vázquez y Jubert Pérez.</i> | 67 |
| Estudio de factibilidad para el establecimiento de una fábrica semi-Industrial de compotas de pseudofruto de cauñil (<i>anacardium occidentale L.</i>) en el estado Zulia. Feasibility study for stablishing of a semi-industrial Factory of cashew (<i>anacardium occidentale L.</i>) apple compote in Zulia state. <i>Marlyng Borjas, Alexis Faneite y Jose Ferrer</i> | 79 |

Evaluación de agentes de parada corta en las reacciones de polimerización de la planta PVC II del complejo petroquímico Ana María Campos.

Evaluation of short stop in polymerization reactions of the PVC II plant of petrochemical complex Ana María Campos.

Lined Durán, Leiza Brango y Oscar Urdaneta.

95

Índice acumulado.

109

Normas para la presentación de artículos.

119

Guides for Submitting articles.

123

Presentación

Legado Académico para Ingeniería URU

En Enero de 2008, el Ingeniero José Francisco Bohórquez, entonces Decano de la Facultad de Ingeniería presentó un plan académico ante el Consejo de Facultad para el periodo 2008-2013, con una concepción integral y unitaria entre la teoría y la práctica en el proceso enseñanza-aprendizaje, una mayor incorporación de prácticas profesionales, el desarrollo temprano del eje heurístico para incentivar la creación intelectual a nivel del pregrado, la adscripción a líneas de investigación de todo tópico de tesis de grado, la motorización de un centro de investigación en Ingeniería, la sistematización de un foro sobre productos y resultados de investigaciones y la propuesta de una revista arbitrada como medio de difusión de Ingeniería URU.

En la sección correspondiente a la propuesta de bases para la revista Tecnocientífica Ingeniería URU, el Ingeniero Bohórquez apuntaba que un trabajo de investigación sin la publicación oportuna sería un esfuerzo inútil, sobretodo por ser los centros de educación superior los generadores de conocimientos, donde el artículo se convierte en la memoria del trabajo científico. La existencia de una Revista Tecnocientífica de la Facultad de Ingeniería-URU sería un medio de difusión y puente entre investigadores nacionales e internacionales en los diferentes campos de la Ingeniería y Ciencias Básicas afines.

El Ingeniero Bohórquez estructuró las bases organizativas funcionales para la fundación de la Revista Tecnocientífica URU, soportada en las guías bibliográficas de la UNESCO para disponer de un instrumento en concordancia y vigencia con las pautas sobre publicaciones científicas. Solo para ilustrar los objetivos trazados por el Ingeniero Bohórquez en relación a la probable revista:

- Dar a conocer la producción científica y tecnológica de la Facultad de Ingeniería.
- Estimular la creación intelectual de profesores y estudiantes.
- Fomentar los procesos de innovación en las diferentes áreas de la ingeniería.
- Establecer redes de conocimientos con los diferentes centros nacionales e internacionales.

Frente a la propuesta del Decano Bohórquez, el Consejo Académico de la Universidad Rafael Urdaneta en Octubre de 2010, constituyó la Comisión promotora que bajo las directrices establecidas y con los códigos del sistema de arbitraje, se hizo publica la primera edición de la Revista Tecnocientífica URU en Diciembre del año 2011, cumpliéndose para Junio del 2016 la edición número 10.

El Comité Editorial de la Revista Tecnocientífica en su edición número 10 acordó hacer pública la mención de honor a su Editor Fundador Ingeniero José Francisco Bohórquez (Q.E.P.D) quien falleciera el 29 de Octubre de 2009, siendo la Revista Tecnocientífica parte de su legado académico para Ingeniería URU.

Profesor Cezar García
Miembro del Comité Editorial

Efecto de la temperatura de calcinación de la sílice en el sistema Pt/CeO₂/SiO₂ para la oxidación de metano

Julio Moreno, Jeannette Zarraga, Dora Finol and Víctor Ferrer
Instituto de Superficies y Catálisis “Prof. Eduardo Choren” (INSUC), Universidad del Zulia,
Facultad de Ingeniería. Maracaibo, Venezuela.
E-mail: juliomoreno20@gmail.com

Recibido: 14-04-2015

Aceptado: 26-04-2016

Resumen

Se estudió el efecto de la calcinación a 700 y a 950 °C del soporte (SiO₂) sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del Pt-CeO₂ soportado sobre sílice. Se prepararon muestras tipo PtCeSi700 y PtCeSi950. Los catalizadores fueron caracterizados través de técnicas espectroscópicas, térmicas y de rayos X. El estudio de la actividad catalítica de los sólidos se realizó mediante la reacción de oxidación de metano en condiciones estequiométricas. La calcinación de la sílice generó dos superficies químicamente distintas, una superficie con una alta concentración de grupos OH y otra con una baja concentración de dichos grupos. Estos cambios en la superficie produjeron diferentes grados de interacción entre el Ce y Pt con el soporte, dando origen a un comportamiento redox y catalítico distinto en las muestras PtCeSi700 y PtCeSi950, siendo el PtCeSi700 el catalizador más activo.

Palabras claves: SiO₂, oxidación de metano temperatura de calcinación, interacciones.

Effect of silica calcination temperature in the system Pt/CeO₂/SiO₂ for methane oxidation

Abstract

The effect of calcining a support (SiO₂) at 700 and 950 °C over physicochemical and catalytic properties of Pt-CeO₂ supported on silica system was studied. The prepared samples were PtCeSi700 and PtCeSi950. The catalysts were characterized by spectroscopic, thermal and X-ray techniques, and methane oxidation at stoichiometric conditions as a reaction. The support treatment produced two surfaces chemically different, one surface with a high OH groups concentration and another, with a low concentration of them. This feature produced different grades of interaction between Ce and Pt with the support, leaving to a different redox and catalytic behavior in the samples PtCeSi700 and PtCeSi950, being the most active sample, the catalyst PtCeSi700

Key words: SiO₂, Interaction, methane oxidation, calcination temperature.

Introducción

El óxido de silicio (SiO_2) ha sido utilizado ampliamente en distintas aplicaciones industriales, entre ellas, deshidratación de compuestos orgánicos, deshumidificación de aire, pieles, medicinas, como empaque para columnas de cromatografía, soporte catalítico, entre otros [1]. Como soporte de materiales catalíticos, el SiO_2 se ha empleado en reacciones de oxidación parcial y total de hidrocarburos, debido a su gran estabilidad térmica, alta área superficial, porosidad y por su configuración química superficial [2-6]. La estructura superficial de la sílice está formada por especies siloxano (Si-O-Si) y Si-OH (silanol) con distintos grados de interacción. Las especies silanoles que se encuentran en la superficie de la sílice son: OH aislados y OH en interacción fuerte y débil entre sí por medio de puentes de hidrógeno. Cada especie es un sitio con una fuerza de interacción única, formando una superficie con distintos lugares para la adsorción y coordinación de especies químicas [2-6].

Una característica importante de los grupos silanoles, es que pueden ser removidos de la superficie por medio de la calcinación formando grupos siloxanos y agua. Este proceso modifica la configuración química superficial, y por ende, sus propiedades como soporte catalítico, por lo que para evaluar el efecto de dicho tratamiento, se utiliza la reacción de combustión de metano como reacción sonda [1-10]. Estudiar la combustión catalítica de metano tiene una particular importancia, ya que es el hidrocarburo más estable y su transformación es clave como punto de referencia para la reacción de oxidación de otros hidrocarburos presentes en los gases de escape [11].

Parte Experimental

Síntesis de los Catalizadores Pt/CeO₂/SiO₂

La sílice Cab-O-Sil M5 de alta pureza se mezcló con agua desionizada hasta obtener una pasta, después se secó a 120 °C por 12 horas. El sólido resultante se trituró hasta un tamaño de partícula 60-80 mallas. Una fracción del soporte se calcinó a 700 °C y el resto a 950 °C, ambos durante 4 horas desde temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en aire. Los sólidos preparados fueron denotados como Si700 y Si950. El cerio fue impregnado a la sílice calcinada (Si700 °C y Si950) por el método de impregnación a humedad incipiente, empleando una solución acuosa de cloruro de CeCl_3 al 4.1×10^{-4} gmol cm⁻³ (Acor 99,999%) en cantidad necesaria para obtener una carga del 10% p/p de CeO_2 . La impregnación se llevó a cabo en un rotavapor en vacío y la temperatura del baño para la impregnación fue de 100 °C. Luego de este proceso, los sólidos resultantes se calcinaron por 4 horas a 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en flujo de aire. Los sólidos preparados se denotaron como CeSi700 y CeSi950.

El platino se impregnó a los soportes CeSi700 y CeSi950 empleando una solución precursora de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 2×10^{-3} gmol cm⁻³ (Aldrich 99.999%) en cantidad suficiente para obtener una carga de 0.5 % p/p nominal de Pt. El baño térmico en el rotavapor se mantuvo a 100 °C. Las muestras preparadas se identifican como PtCeSi700 y PtCeSi950. También se prepararon las muestras de referencia PtSi700 y PtSi950 de manera similar.

Composición Química

Para determinar la composición química de los catalizadores se utilizó la técnica de Fluorescencia de Rayos X en un equipo Shimadzu EDX-950HS, operando a 50 kV y 30 mA.

Reducción a Temperatura Programada

La reducibilidad de las especies presentes en la superficie se realizó a través de la técnica de reducción a temperatura programada (TPR-H₂). La prueba se llevó a cabo en una línea de acero inoxidable

equipada con un detector de conductividad térmica. Para el análisis, se preparó un lecho catalítico de 0.1 g de muestra en un reactor de cuarzo acoplado a la línea. Las muestras fueron secadas a 120 °C durante 1 hora en un flujo de 30 cm³ min⁻¹ de N₂, (Praxair de 99.999 %). Posteriormente, las muestras fueron reducidas en un flujo de 30 cm³ min⁻¹ de 5% H₂/Ar (Praxair) con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 950 °C. Para llevar a cabo los cálculos de los consumos de H₂, el detector fue calibrado con CuO.

Espectroscopia UV-Visible de Reflectancia Difusa

Las transferencias de carga en las muestras se hizo a través de la técnica de espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa en un equipo Perkin Elmer Lambda 2, con un accesorio de reflectancia difusa modelo RSA-PE-20 de Labsphere Inc. Los espectros fueron medidos a condiciones ambientales en una celda de cuarzo. El rango de medición fue entre 190 y 700 nm y la velocidad de mediciones fue de 120 nm min⁻¹.

IRFT de CO Adsorbido

Para establecer la naturaleza química de las especies superficiales y adsorbidas se utilizó la técnica IRFT. El equipo de infrarrojo con transformada de Fourier (Shimadzu Prestige) posee una ventana de NaCl. La medición de los espectros se realizó en una celda de pyrex, acoplada a una línea de acero inoxidable. La muestra fue colocada en la celda en forma de pastillas de una densidad aproximada de 0.06 g cm⁻², secada en flujo de 30 cm³min⁻¹ Ar (Praxair 99.999%) durante 1 hora a 130 °C. Luego del tratamiento, se tomó el espectro correspondiente a la muestra seca a temperatura ambiente, luego se saturó la misma con un flujo de CO (Praxair 99.999%) de 30 cm³min⁻¹ durante 30 minutos. Al terminar la saturación se evacuó el sistema con argón durante 10 minutos y se procedió nuevamente a tomar el espectro correspondiente a la muestra con CO quimisorbido.

Área Superficial, XRD y SEM

El área superficial de los soportes y catalizadores se midió a través de un equipo ASAP Micromeritics 2010 operando a -169 °C. La muestra (0.1 gr), se secó por 2 horas a 200 °C en vacío. Luego se procedió a iniciar el análisis a través de la saturación progresiva de la muestra con N₂ desde una presión relativa (P/P₀) de 10⁻⁶ hasta 1. Para el XRD se utilizó un equipo de difracción de rayos X Bruker D8 focus, con una fuente CuK α operando a 40 kV y 40 mA, y una velocidad de barrido 2° min⁻¹. Las imágenes a 3000x se realizaron en un microscopio de barrido marca Fei Quanta 200 FEG. El equipo posee un cañón de emisión de campo que permite una resolución mínima de 1.5 nm a 30 kV.

Actividad Catalítica

En el estudio de la actividad catalítica de las muestras se usó la reacción de oxidación de metano en condiciones estequiométricas (CH₄/O₂ igual a 0.5). La prueba se llevó a cabo en una línea de acero inoxidable (Figura 7) acoplada a un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, equipado con un detector de ionización a la llama y una columna empacada con tamiz molecular 5 Å de 25 metros de longitud con un diámetro interno de 0.55 mm. Dicho cromatógrafo está unido a una línea de acero inoxidable, a la cual se conectó un reactor de cuarzo con un lecho catalítico de 0.1 g. El sólido fue oxidado bajo un flujo de 30 cm³min⁻¹ de 5 % oxígeno en helio (Praxair) durante 1 hora a 550 °C. Posteriormente se bajó la temperatura hasta 25 °C y se inició la reacción introduciendo al reactor un flujo de la mezcla O₂/He y un flujo de metano (Matheson 99.999%) en cantidad estequiométrica. Posteriormente, registró la cantidad de CH₄ que no reaccionó a la salida del reactor calculando la conversión. Luego se incrementó la temperatura hasta 100 °C y se tomó nuevamente la lectura del metano no reaccionado. Desde allí en adelante se tomó lectura cada 100 °C hasta 700 °

Discusión de Resultados

Caracterización del SiO₂ por IRFT

En la Figura 1A, se muestra el espectro correspondiente al soporte calcinado a 700 °C (Si700), en el que se observan cuatro bandas. Las dos primeras ubicadas a 2856 y 2927 cm⁻¹, correspondientes al bending simétrico y asimétrico de grupos OH, interaccionando fuertemente entre sí a través de puentes de hidrógeno. La banda con un mínimo en 3684 cm⁻¹ se puede asignar al bending simétrico de grupos OH en interacción leve entre sí por medio de puentes de hidrógeno. La última señal ubicada a 3736 cm⁻¹ es atribuida al bending simétrico de OH aislados [5, 7-10].

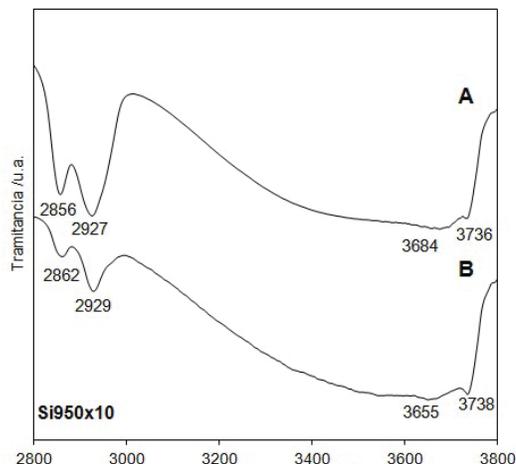


Figura 1. Espectros FTIR de las muestras Si700 (A) y Si950 (B)

Estas señales indican la existencia de una superficie cubierta con una gran población de grupos OH con distintos grados de coordinación y por ende distintos niveles de interacción, además de una muy baja población de grupos OH aislados. Este comportamiento es similar al reportado por otros investigadores [1, 3, 5, 7-10]. Un modelo de la superficie descrita se presenta en la Figura 2.

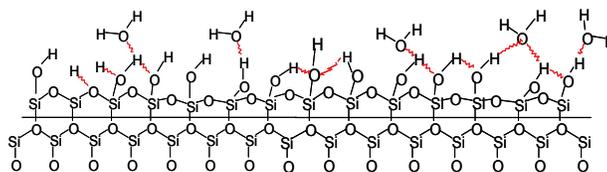


Figura 2. Superficie de la sílice calcinada a 700 °C (Si700)

Wang y Zhuravlev [5, 7] estudiaron el efecto de la calcinación de la sílice a distintas temperaturas, encontrando que a temperaturas mayores de 700 °C ocurre la remoción de estructuras OH superficiales en forma de agua dejando en la superficie grupos siloxanos. La muestra de SiO₂ calcinado a 950 °C muestra las mismas bandas detectadas en el espectro del Si700, solo que con una intensidad menor (Figura 1B). La señal a 3738 cm⁻¹, característica del bending simétrico de OH aislados, posee una intensidad mayor debido a que la deshidroxilación superficial, producto de la calcinación a alta temperatura produjo el aumento de esta especie [5, 7-10]. Un modelo de la superficie descrita se presenta en la Figura 3.

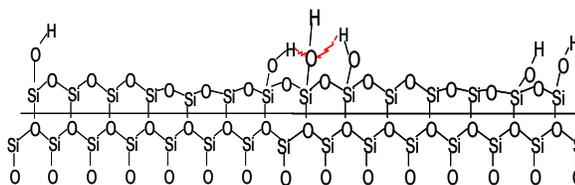


Figura 3. Superficie de la sílice calcinada a 950 °C (Si950)

La intensidad de las señales obtenidas en el espectro de la Figura 1B, inferen la existencia de una superficie con una población muy baja de grupos OH en interacción fuerte y débil a través de puentes de hidrogeno y la existencia de una cantidad moderada de grupos OH aislados. Las Figuras 2 y 3 muestran dos superficies con composiciones químicas distintas. Una primera superficie, rica en grupos OH de distintas especies y la segunda superficie con una baja concentración de grupos OH (Figura 10). Las diferencias en la composición química superficial de las muestras (Si700 y Si950) pudieran proporcionar características fisicoquímicas diferentes a los soporte SiO₂ en el catalizadores Pt/CeO₂/SiO₂ [2-9].

Composición Química y Propiedades Texturales de los Catalizadores

A continuación se presenta la composición química de las muestras sintetizadas, así como los resultados de área superficial (BET). También se describen los planos cristalográficos determinados por XRD y la morfología de los catalizadores PtCeSi700 y PtCeSi950 a través de microfotografías SEM. En general los catalizadores poseen una composición química similar a la nominal seleccionada para la síntesis (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de las muestras preparadas

| Catalizador | m ² /g | % CeO ₂ | % Pt | % Cl |
|-------------|-------------------|--------------------|------|------|
| Si700 | 214 | ---- | ---- | ---- |
| PtSi700 | ---- | ---- | 0.3 | 1.2 |
| CeSi700 | 170 | 10 | ---- | ---- |
| PtCeSi700 | 190 | 11 | 0,4 | ND |
| Si950 | 170 | ---- | ---- | ---- |
| PtSi950 | ---- | ---- | 0.3 | 1.2 |
| CeSi950 | 167 | 10 | ---- | ---- |
| PtCeSi950 | 168 | 11 | 0,4 | ND |

ND: No detectable

El área superficial de las muestras PtCeSi950, CeSi950 y Si950 no presentan una variación significativa luego de la impregnación con cerio y platino. No se detectó cloro en el análisis químico de XRF. Para confirmar el resultado anterior, se realizó un análisis de EDX y tampoco se logró detectar cloro, por lo que no se toma en cuenta para el análisis posterior. En las muestras PtCeSi700, CeSi700 y Si700, la variación en el área superficial es bastante marcada. Cuando se impregna el soporte Si700 con CeCl₃ y se calcina a 700 °C para obtener el sólido CeSi700, se observa una disminución en el área superficial debido a la sinterización de la sílice por el segundo proceso de calcinación [41]. Una vez impregnado el sólido CeSi700 con H₂PtCl₆.6H₂O, el área superficial aumenta, evidenciando la creación de sitios de adsorción proporcionados por especies de platino [37, 41]. En la Figura 4 se observan las microfotografías obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido para los catalizadores PtCeSi700 y PtCeSi950. En cada imagen se nota una morfología similar, básicamente gránulos de tamaño irregular.

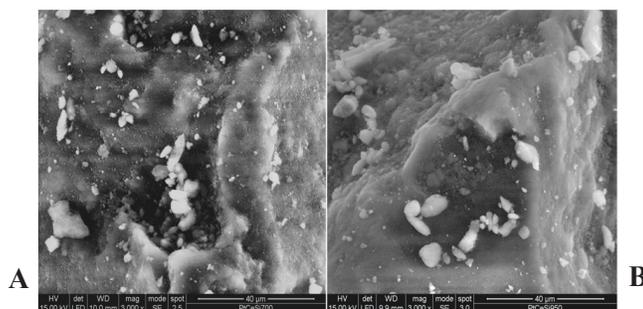


Figura 4. SEM a 3000x de los catalizadores PtCeSi700 (A) y PtCeSi950 (B)

Los perfiles de difracción para las muestras PtSi700 y PtSi950 en la figura 6, poseen un patrón similar entre sí. Es decir, una señal predominante correspondiente a la sílice amorfa a 22° [1-10], sin señales detectables de especies de Pt. Las muestras PtCeSi700, PtCeSi950, CeSi700 y CeSi950 también poseen un patrón similar entre sí

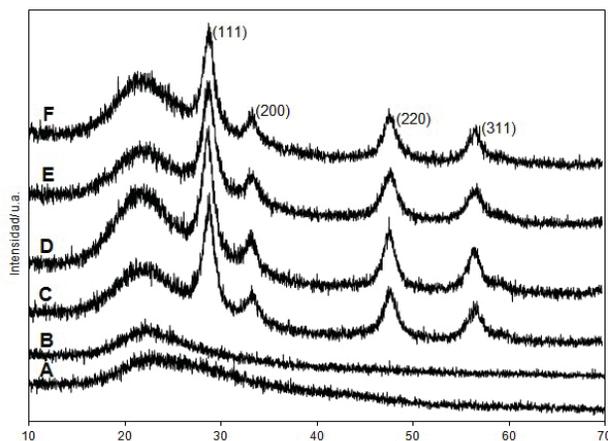


Figura 5. Diagramas de XRD para las muestras PtSi700 (A), PtSi950 (B), CeSi700 (C), CeSi950 (D), PtCeSi700 (E) y PtCeSi950 (F)

Ambos sólidos presentan una señal a 22° correspondiente a la sílice amorfa y señales propias a la estructura tipo fluorita del óxido de cerio a 28 , 33 , 47 y 56° correspondiente a los planos (111), (200), (220) y (311) [41-43]. Además, las señales de los planos de Pt no fueron detectados.

Reducción a Temperatura Programada

En esta sección se discute el comportamiento encontrado en los catalizadores PtCeSi700, PtCeSi950 y sólidos de referencia durante el análisis de reducción desde temperatura ambiente hasta 950°C . Las muestras de Si700 y Si950 no reportaron ninguna señal de reducción en el rango de la temperatura de trabajo. En la Figura 6 se muestran los perfiles de TPR de los sólidos sintetizados.

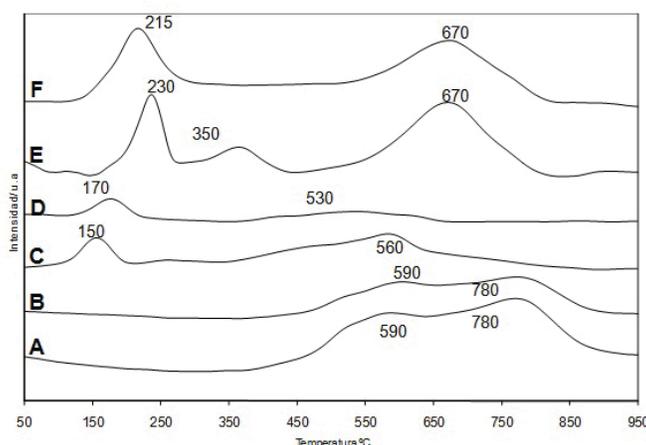


Figura 6. Diagramas de TPR de los sólidos: CeSi950 (A), CeSi700 (B), PtSi950 (C), PtSi700 (D), PtCeSi950 (E) y PtCeSi700 (F)

Los catalizadores referenciales PtSi700 y PtSi950 presentan una señal a 150 y 170 °C respectivamente, correspondientes a la reducción de especies Cl-Pt [44, 45]. Las señales ubicadas entre 530 y 560 °C en ambos catalizadores son características de la reducción del complejo de impregnación ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) en interacción con el soporte [44, 45].

Algunos estudios se han realizado para evaluar la reducción del $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ y los sólidos $PtCl_6/Al_2O_3$ y $PtCl_6/SiO_2$ sin calcinar. El ácido hexacloroplatínico hexahidratado presenta la reducción de sus especies en una sola etapa a baja temperatura. Para el complejo soportado, la reducción ocurre en dos etapas producto de la interacción entre el complejo de impregnación y el soporte. En la investigación de Finol [45], se determinó por medio de UV-visible, que la primera señal de reducción se debe a la descomposición del complejo de impregnación. La segunda banda no se pudo atribuir a ninguna especie en particular [44, 45].

Los sólidos CeSi700 y CeSi950 mostraron un comportamiento similar, con señales de reducción de CeO_2 en dos etapas: 590 y 780 °C. La primera señal corresponde a pequeños cristales de óxido de cerio dispersos sobre la superficie y la última señal es la reducción de la ceria másica. El hombro ubicado en ambas muestras a 530 °C corresponde a la reducción de pequeños cristales de cerio [46]. La diferencia principal entre ellos radica en la intensidad de sus señales.

Los catalizadores PtCeSi700 y PtCeSi950 mostraron cambios significativos en los perfiles de reducción. El PtCeSi700 presentó dos señales. La primera señal ancha a 215 °C, es característico de la reducción de especies de Pt junto con la reducción del cerio superficial promovido por platino, la segunda señal a 670 °C, es producida por la reducción del óxido de cerio superficial y másico simultáneamente. [47, 48, 49]. En el catalizador PtCeSi950, la señal de reducción a 230 °C es producida por especies de Pt en interacción con CeO_2 y Pt^{4+} junto con cerio superficial. La señal a 350 °C se produce por la reducción de ceria superficial asistida por platino. La última señal, idéntica a la del catalizador PtCeSi700, es la reducción de cerio superficial y ceria másica. Estos resultados pudieran indicar diferentes interacciones superficiales en los sólidos dependiendo de la temperatura de calcinación del soporte. [30, 47, 48, 49].

En la Tabla 2, se pueden observar los consumos de hidrógeno. En líneas generales se puede observar que las muestras PtSi y CeSi con el soporte calcinado a 950 °C poseen una reducción más alta que sus pares calcinados a 700 °C, esto indicaría la existencia de una superficie más oxidada en dichos sólidos [46, 47]. El consumo de hidrógeno de los catalizadores Pt-Ce es similar indicando la promoción de la reducción por el metal noble depositado en la superficie [46, 47]. Estas diferencias debido a las

temperaturas de calcinación de los soportes, lograron generar diferencias marcadas en los perfiles de reducción de los sólidos PtSi_x y CeSi_x; evidenciando la influencia de la composición química superficial del soporte sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores preparados [2, 4, 9].

Tabla N° 2. Consumo real de hidrógeno en los perfiles de TPR

| Sólido | μmoles/μg cat (10 ⁻³) |
|-----------|-----------------------------------|
| PtSi700 | 0.6 |
| CeSi700 | 2.5 |
| PtCeSi700 | 5.3 |
| PtSi950 | 1.9 |
| CeSi950 | 4.5 |
| PtCeSi950 | 5.2 |

Interacción entre el CeO₂, el SiO₂ y el Pt

Los posibles modelos de interacción entre CeO₂ y los soportes Si700 y Si950, se describen basados en la técnica de Infrarrojo con Transformada de Fourier en la región de OH. En la Figura 7, se muestran los espectros infrarrojos para los sólidos Si700, CeSi700, Si950, CeSi950, PtCeSi700 y PtCeSi950.

Luego de la impregnación del soporte (SiO₂) con CeCl₃ y posterior calcinación a 700 °C (CeSi700), se nota una disminución leve en la intensidad en las bandas de OH del silanol, evidenciando una interacción entre el CeO₂ y las especies OH. Dicha interacción estaría modificando las fases activas, en este caso del óxido de cerio, formando una especie de Ce/Si; lo que arrojaría una probable disminución en la capacidad de reducción del CeSi700, en concordancia con el aparte de reducción a temperatura programada [2, 6, 9, 11]. Al impregnar con CeCl₃ el Si950 y posterior calcinación a 700 °C (CeSi950), se observó un incremento en las bandas de grupos OH alrededor de 2800 cm⁻¹. Esto indica la rehidroxilación de la superficie del sólido [1-10]. La rehidroxilación de la superficie se produce debido a que algunas estructuras siloxano (Si-O-Si), producto de la calcinación a 950 °C son inestables (Si-O*-Si), y pueden reaccionar con el H₂O de la solución de impregnación, para generar especies silanol [1-10]. Una baja población de grupos OH genera una superficie más oxidada lo que sería congruente con el mayor consumo de hidrógeno reportado en la Tabla 2.

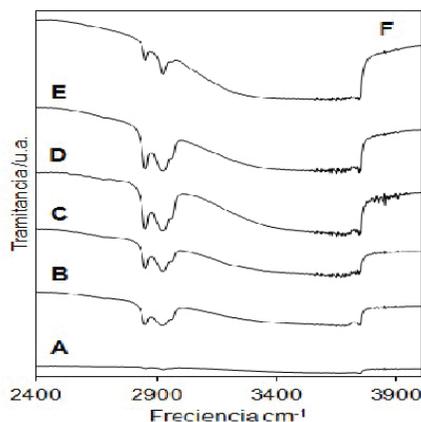


Figura 7. Espectro infrarrojo para las muestras Si950 (A), CeSi950 (B), PtCeSi950 (C), Si700 (D), PtCeSi700 (E) y PtCeSi700 (F)

Al impregnar El sólido CeSi700 y CeSi950 con Pt para preparar los sólidos PtCeSi700 y PtCeSi950, ocurre una disminución de las bandas correspondientes al grupo silanol del soporte debido a su interacción con el platino [56], fenómeno apreciado mayormente el PtCeSi700 [56]. Los resultados muestran las diferencias en la configuración química superficial de los catalizadores generadas por la calcinación del soporte, así como el grado de interacción entre el grupo el OH de la sílice, el cerio y el Pt [2, 6, 9, 11, 30, 47, 48, 49, 56]. En todos los casos, la configuración superficial modificó las propiedades fisicoquímicas del los catalizadores [5, 7].

Espectroscopia UV-Visible

El estudio de las transferencias de carga en las muestras se realizó a través de la técnica de espectroscopia UV-visible con reflectancia difusa en condiciones atmosféricas (Figura 8). Las muestras PtSi700 y PtSi950 (curvas A y B) presentan espectros similares entre sí, con tres bandas con máximos ubicados a 260, 380 y 480 nm generadas por transferencia de carga en especies PtOx, transiciones electrónicas entre orbitales d-d del platino. La tercera banda puede ser atribuida a especies de cloruro PtCl₆-2, PtCl₅•H₂O, PtCl₄(H₂O)₂ ó PtCl₄(H₂O)(OH)- provenientes de la sal precursora [45, 50]. Los sólidos CeSi700 y CeSi950 (espectros C y D), poseen una banda ubicada a 239 nm generada por la transferencia de carga del O-2 al Ce+3. La banda ubicada a 312 nm es generada por transferencia de carga entre el O-2 al Ce+4 [6, 50].

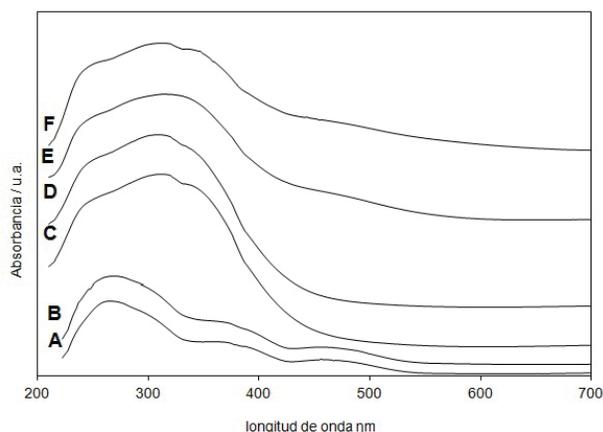


Figura 8. UV-visible de los catalizadores PtSi700 (A), PtSi950 (B), CeSi700 (C), CeSi950 (D), PtCeSi700 (E) y PtCeSi950 (F)

En los catalizadores PtCeSi700 y PtCeSi950, se observan bandas a 239 y 312 nm por transferencia de carga entre especies Ce+3, Ce+4 y una tercera banda a 480 nm probablemente generada por cristales de ceria finamente dispersos [6, 50]. La banda de Pt⁴⁺ podría encontrarse solapada con las dos bandas anteriores (239 y 312 nm) [45, 50]. Las de transiciones electrónicas entre orbitales d-d del platino (360 nm) no se observa a simple vista ya que se encontrarían solapadas con las señales de transferencia de carga del óxido de cerio [45, 50].

Espectroscopía de Infrarrojo de CO Adsorbido

La caracterización de los diferentes sitios activos en los catalizadores, se realizó por medio del análisis de IRTF de CO adsorbido (Figura 9). Los espectros de los catalizadores PtCeSi700 y PtCeSi950 presentan señales correspondientes a especies CO-metal similares. En ambos catalizadores existe una banda a 2080 cm⁻¹ correspondiente a monóxido de carbono interactuando fuertemente con sitios de platino metálico [50, 51, 52], indicando que tanto en el catalizador PtCeSi700 como en el catalizador

PtCeSi950, existen partículas de Pt en estado metálico a pesar de que no hubo ningún tratamiento de reducción previo de los mismos. La reducción del precursor de platino H_2PtCl_6 en el proceso de impregnación en soportes ya fue observada en 1991 por Van Dam y col. [54], en ella se propone un modelo según el cual los sitios activos del soporte actuaban como lugares de reducción. En este mismo orden de ideas, Mattos y Kim [37, 55], estudiaron la adsorción del H_2PtCl_6 y llegaron a la conclusión de que existían varios mecanismos de adsorción en función del pH. La interacción del precursor aniónico con el soporte es muy compleja y se ve muy influenciada por la naturaleza de los grupos superficiales oxigenados.

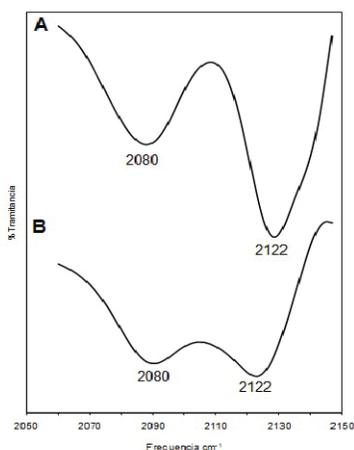


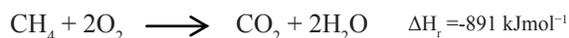
Figura 9. Espectro infrarrojo de CO adsorbido sobre los catalizadores PtCeSi700 (A) y PtCeSi950 (B)

La banda a 2122 cm^{-1} en ambos catalizadores, es asignada a CO adsorbido sobre Pt estabilizado en un alto estado de oxidación [50, 51, 52]. Se puede notar que la banda anterior es más intensa en el catalizador PtCeSi700 que en el catalizador PtCeSi950, indicando la existencia de una mayor cantidad de las especies anteriores en la superficie de la primera muestra.

La existencia de una mayor cantidad de especies estabilizadas en alto estado de oxidación y por ende la mayor intensidad de la banda a 2122 cm^{-1} en el catalizador PtCeSi700, pudiera ser producto de una alta concentración de especies oxigenadas provenientes de soporte (Si700), lo que generaría especies oxidadas ($M^{n+}O$) en el sólido por un proceso de intercambio iónico entre el OH^- ubicado en la interface metal soporte y el Pt octaédrico [56]. Mientras que en el catalizador PtCeSi950, sería indicativo de una menor cantidad de especies oxigenadas en la superficie del soporte (Si950) [1-10, 30] o por una cobertura parcial del Pt por la ceria, en ambos casos debido a la poca cantidad de especies de interacción en el soporte, alterando la configuración electrónica del metal noble y disminuyendo su capacidad de quimisorber moléculas como el CO [56], efecto probablemente producido por la diferencia en la configuración química de los soportes (Si700 y Si950) por su temperatura de calcinación.

Actividad Catalítica

En la Figura 10 se muestran las curvas de conversión de metano para los catalizadores y soportes preparados. La reacción que se llevó a cabo fue la siguiente:



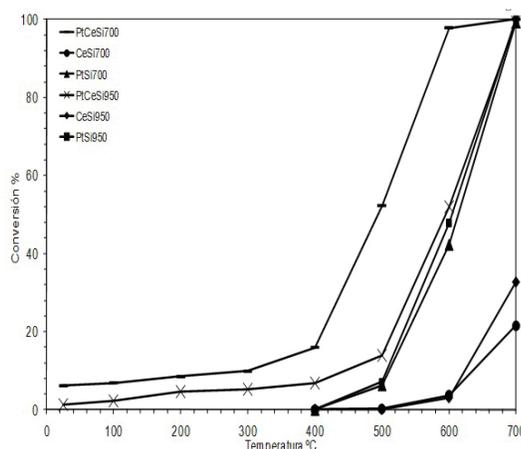


Figura 10. Actividad catalítica de los sólidos preparados.

Las pruebas de actividad catalítica sobre los soportes calcinados a 700 y a 950 °C (Si700 y Si950) no presentaron actividad catalítica en el rango de temperatura seleccionado, ya que la sílice es un sólido bastante inerte [1], por lo que las curvas no se muestran. Las muestras CeSi700 y CeSi950 no presentan actividad catalítica significativa para la reacción de combustión de metano. Este comportamiento puede ser provocado por la baja cantidad de óxido de cerio seleccionado como carga para el estudio ya que los catalizadores típicos de ceria poseen cargas alrededor de un 30% en peso, así como la ausencia de fase activa [6]. Otra posible razón por la cual las muestras cerio-sílice fueron poco activas podría ser la interacción entre el óxido de cerio, la sílice como lo reporta Lin y colaboradores [57]. Shahamiri [58] indica en sus trabajos de investigación, que la especie detectada durante las pruebas de reducción a temperatura programada por medio de una señal de a 590 °C, interacción entre el CeO₂ y la sílice, podría disminuir la capacidad del CeO₂ para generar la reacción redox Ce⁴⁺/Ce³⁺; desactivando el soporte. Los catalizadores de referencia PtSi700 y PtSi950 presentaron actividad catalítica después de los 400 °C.

La actividad generada a partir de 400 °C estaría siendo producida por los sitios proporcionados por el Pt, los cuales poseen una alta capacidad de disociar oxígeno molecular produciendo especies altamente oxidantes (O*) [60, 10, 30, 59, 61], ya que los soportes Si700 y Si950 no presentan actividad catalítica (curvas no mostradas) [1]. Las temperaturas de Lightoff determinadas a un 50 % de conversión se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Temperatura de lightoff de los catalizadores PtCeSi700, PtCeSi950, PtSi700 y PtSi950

| Catalizador | Temperatura (°C) |
|-------------|------------------|
| PtCeSi700 | 490 |
| PtCeSi950 | 580 |
| PtSi950 | 600 |
| PtSi700 | 620 |

El comportamiento catalítico del sólido PtCeSi700 es similar al PtCeSi950. Entre 25 y 400 °C, la conversión es prácticamente independiente de la temperatura y está en el rango de 10 a 20%. Después de 400 °C incrementa la actividad, hasta llegar a una conversión total alrededor de 680 °C.

La temperatura de Lightoff del catalizador PtCeSi700 es 490 °C, mientras que la del catalizador PtCeSi950 es 580 °C. Esto indica que el catalizador cuyo soporte fue calcinado a 700 °C (PtCeSi700) es más activo. Sin embargo, los valores de temperatura lightoff de estos catalizadores son altas si se comparan con catalizadores cuyo promotor redox es un óxido mixto [21, 22, 57, 62]. Estos resultados muestran que la reacción de combustión de metano se lleva a cabo principalmente sobre los sitios activos del catalizador (sitios de platino). [59, 60].

Debido a que el catalizador PtCeSi700 fue más activo que el catalizador PtCeSi950, se puede suponer que una superficie cubierta con distintas especies de grupos OH promueve la actividad catalítica.

Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de PtCeSi700 y PtCeSi950 sobre soportes (SiO₂) calcinados a distintas temperaturas (700 y 950 °C), además de soportes CeSi700 y CeSi950. Los catalizadores cuyo soporte fue calcinado a 700 °C presentaron especies de ceria prereducidas por interacción con el soporte (Si700). Mientras que los catalizadores cuyo soporte fue calcinado a 950 °C presentaron un mayor grado de oxidación.

En general el catalizador PtCeSi700 fue más activo que el catalizador PtCeSi950, indicando que una superficie cubierta mayoritariamente de grupos OH influye positivamente en las propiedades físico-químicas en el sistema catalítico Pt/CeO₂ soportado.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES) por el apoyo financiero prestado.

Referencias

1. Carteret C. (2006) Vibrational properties of silanol group: From alkylsilanol to small silica cluster: Effects of silicon substituents. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64 (3), 670-680.
2. Vega J., Sibaja M., Martín J., Vázquez P. (2007) Síntesis y caracterización de nanosílices funcionalizadas injertadas con 3-aminopropil trietoxisilano para ser utilizadas en adhesivos de poliuretano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8 (1), 138-162.
3. Khraisheh M., Al-Ghouti M., Allen S., Ahmad M. (2005) Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Research*, 39 (5), 922-932.
4. Klopogge J., Komarneni S., Yanagisawa K., Fry R., Frost L. (1999) Infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation via surface silanol groups of synthetic and natural beidellite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212 (2), 62-569.
5. Wang L., Wang Z., Yang H., Yang G. (1999). The study of thermal stability of the SiO₂ powders with high specific surface area. *Materials Chemistry and Physics*, 57 (3), 260-263.
6. Timofeeva M., Jhung S., Hwang Y., Kim D., Panchenko V., Melgunov M., Chesalov Y., Chang J. (2007), Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: Synthesis, characterization, and catalytic application. *Applied Catalysis A: General*, 317 (1), 1-10.

7. Zhuravlev L. (2000) The surface chemistry of amorphous silica. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 173 (1-3), 1-38.
8. Hair L. (1967) *Infrared spectroscopy in surface chemistry*, 1rst edition Marcel dekker inc, New York
9. Mc Donald R. (1958), Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 62 (10), 1168–1178.
10. Da Costa M., Ferrer V., Sánchez J., Zárrega J., Finol D. (2009) Preparación y caracterización de un óxido mixto de Ce/Tb soportado para su uso en catalizadores TWC. *Revista técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*.32 (3), 256-265.
11. Echeverri M., Giraldo L., Lopez B. (2007). Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica, *Scientia et Technica*, 13 (36), 169-173.
12. Oficina de Patentes y Marcas Española (2000) *Composiciones adhesivas para dentaduras postizas*, Rajaiah Jayanth, Schumacher Carole, Ann Whitney, John Roy, Gilday-Weber Kimberly Ann, Culbertson, Robert, Hargitt.
13. Pacheco P., Hernández A., Vera A., Valdés A., Oropesa E. (2003). Obtención de Cordierita por Sol-Gel a Partir de Fuentes Nacionales Cubanas, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 42 (5) 299-302.
14. Nguyen-Thanh D., Bandosz T. (2006). Metal-loaded carbonaceous adsorbents templated from porous clay heterostructures, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (1-3), 47-55.
15. Gómez A., González F., Arenas J., Diaz G. (2006). Propiedades redox y Superficiales de catalizadores CuO/SiO₂, CuO/CeO₂-SiO₂ y CuO/CeO₂ *Revista Mexicana de de Química*, 5 (3), 253-261.
16. Song X., Jiang N., Li Y., Xu D., Qiu G. (2008). Synthesis of CeO₂-coated SiO₂ nanoparticle and dispersion stability of its dispersion, *Materials Chemistry and Physics*, 110 (1), 128-135.
17. Guerrero C., Sánchez F., Cecile A., Courson C. (2008). Síntesis sol-gel de catalizadores de hierro soportados sobre sílice y titanía para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído, *Revista Ingeniería E Investigación*, 28 (1), 72-80.
18. Ramírez J., Aguayo M., Gamboa N., Valtierra J. (2009), Oxidación parcial de n-butano utilizando como catalizador fibras de V₂O₅/SiO₂, *Investigación Científica*, 5 (1), 1870–8196.
19. Kobayashi M., Kuma R., Masaky S., Sugishima N., TiO₂-SiO₂ and V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH₃.(2005). *Applied Catalysis B: Environmental*, 60 (1-3), 173-179.
20. Jian Z., Wei C., Hui Z., Chengfa J., Xiaoyan D. CO oxidation over Co₃O₄/SiO₂ catalysts: Effects of porous structure of silica and catalyst calcination temperature (2010). *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19 (6), Pages 583-588.
21. Quan Z., Miller J. ZrO₂/SiO₂ mixed oxides as catalysts for alcohol dehydration. (2001). *Applied Catalysis A: General*, 209 (1-2), 281, L1-L6.
22. Yuuji S., Kimio A., Hideyuki K., Hitoshi Y., Shukichi U. (2006). New method of production of vinyl ether by vapor phase intramolecular dehydration of glycol ether over solid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256, (1-2), 37-42.
23. Brogan M., Cairns J., Dines J., Colin H., Rochester H. (1997). An IR study of methanol adsorption on Pt/CeO₂/SiO₂ and Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112 (1-4), 943-950.

24. Panagiotopoulou P., Kondarides D. (2006). Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction. *Catalysis Today*, 112 (1-4), 49-52.
25. Chojnacki T., Krause T., Schmidt L. (1991). Microstructure and reactivity of Pt-Ce and Rh-Ce particles on silica. *Journal of Catalysis*, 128 (1), 161-185.
26. Hecker W., Wardinsky M., Clemmer P., Rasband P. (1992). Molybdena, Ceria, and Niobia Addition to Supported Rh Catalysts: Effects on no Reduction by CO. *Studies in Surface Science and Catalysis* 73, 211-218.
27. Mazzocchia C., Gronchi G., Kaddouri A., Tempesti E., Zanderighi L., Kiennemann A. (2001) Hydrogenation of CO over Rh/SiO₂-CeO₂ catalysts: kinetic evidences. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 165 (1-2), 219-230.
28. Chojnacki T., Krause T., Schmidt L. (1992). Microstructure of Rh-Ce particles on silica: Interactions between Ce and SiO₂. *Journal of Catalysis*, 134 (1), 204-219.
29. Casaletto M., Longo A., Venezia A., Martorana A., Prestianni A. (2006). Metal-support and preparation influence on the structural and electronic properties of gold catalysts. *Applied Catalysis A: General* 302 (2), 309-316.
30. Tauster S., Fung S., Garten R. (1987). Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*. 100 (1), 170-175.
31. Hosokawa S., Taniguchi M., Utani K., Kanai H., Imamura S. (2005) Affinity order among noble metals and CeO₂. *Applied Catalysis A: General* 289 (2), 115-120.
32. Feio L., Hori C., Damyanova S., Noronha F., Cassinell W., Marques C., Bueno J. (2007). The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* 316 (1, 2), 107-116.
33. Wang F., Lu G. (2008), High performance rare earth oxides LnO_x (Ln = La, Ce, Nd, Sm and Dy)-modified Pt/SiO₂ catalysts for CO oxidation in the presence of H₂, *Journal of Power Sources*, 181 (1), 120-126.
34. Gonzalez J., Gutierrez M., González M., Botas A. (2002). Catálisis, automóvil y medioambiente. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*: 4 24-35.
35. Morrison y Boid. (1998) *Química Orgánica*, 5ta edición Pearson Addison Wesley.
36. De Elias J., Sanchez E., Jaramillo J. (2009). Cinética de la combustión sin llama de gas natural sobre CaO/MgO. *Información Tecnológica* 20 (4), 63-74.
37. Mattos L., Oliveira E., Resende P., Noronha F., Passos F., (2002) Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysis. *Catalysis Today* 77 (3), 245-256.
38. Han j., Zemlyanov Y., Ribeiro H., (2006) Catalytic combustion of methane on palladium single crystals. *Catalysis Today* 117 (4), 506-513.
39. Ferrer V., Moronta A., Sanchez J., Solano R., Bernal S., Finol D., (2005) Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysis. *Catalysis Today* 107-108 (3), 487-492.
40. Medina Oliva, Virla Alvarado (2008). Evaluación de catalizadores de Pd/Al₂O₃ modificados con Zn para la reacción de deshidrogenación de n-butano. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
41. Santos A., Damyanova S., Teixeira G., Mattos L., Noronha F., Passos F., Bueno J. (2005), The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane, *Applied Catalysis A: General*, 290 (1-2), 123–132.

42. Shao J., Zhang P., Tang X., Zhang B., Song W., Xu Y. (2007), Effect on preparation temperature on low-temperature CO oxidation over Co₃O₂/CeO₂, *Chinese Journal of Catalysis*, 28 (2), 163-169.
43. Del Angel A., Padilla J., Cuauhtemoc I., Navarrete J. (2008), Toluene combustion on γ -Al₂O₃-CeO₂ catalysts prepared from boehmite and cerium nitrate, *Journal of Molecular Catalysis A*: 281 (1-2) 173-178.
44. Mariela Burriel (2000). Evidencias de los tipos de interacción entre platino soportado, sílice y alúmina. Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
45. Dora Finol (1996). Caracterización de catalizadores de platino soportado por reducción a temperatura programada. Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
46. Damyanova S., Perez C., Schmal M., Bueno J. (2002), Characterization of ceria-coated alumina carrier, *Applied Catalysis A: General* 234 (1-2), 271–282.
47. Kim Y., Park D., Lee C., Lee D., Lee H. (2009), Water-gas shift reaction over supported Pt-CeO_x catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 90, (1-2), 45-44.
48. Zhang Y., Zhou J., Wang Z., Liu J., Cen H. (2008), Influence of the oxidative/reductive treatments on Pt/CeO₂ catalyst for hydrogen iodide decomposition in sulfur–iodine cycle, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 33, 2211–2217.
49. Marécot P., Pirault L., Mabilon G., Prigent M., Barbie J. (1994), Influence of the redox properties of ceria on the preparation of three-way automotive platinum-rhodium/alumina—ceria catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 5 (1-2), 57-69.
50. Zaki M., Hussein G., Mansour S., Ismail H., Mekhemer G. (1997), Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies, *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects* 127 (1-3) 47-56.
51. Pozdnyakova-Tellinger O., Teschner D., Kröhnert J., Jentoft F., Knop-Gericke A., Schlögl R., Woortsch A. (2007), Surface Water-Assisted Preferential CO Oxidation on Pt/CeO₂ Catalyst, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 5426-5431.
52. Teschner D., Woortsch A., Pozdnyakova-Tellinger O., Kröhnert J., Vass E., Hävecker M., Zafeiratos S., Schnörch P., Jentoft C., Knop-Gericke A., Schlögl R. (2007) Partial pressure dependent in situ spectroscopic study on the preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) over Pt/Ceria catalysts, *Journal of Catalysis*, 249 (2), 318-327.
53. Arteaga G., Choren .E, Sánchez J., Arteaga A. (2007) Estudio por infrarrojo de las interacciones entre monóxido de carbono y el soporte en catalizadores de platino soportado. *Revista técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*. 22 (1), 11-17.
54. Van Dan H., Van Bekkum H., (1991) Preparation of Platinum on Activated Carbon. *Journal of Catalysis*. 131 (2), 335-349.
55. Kim K., Chung J., Lee k., Kim Y., Sung J. (1992) Preparation of carbon-supported platinum catalysts: Adsorption mechanism of anionic platinum precursor onto carbon support. 30 (3), 467-475.
56. Force C., Belzunegui J., Sanz J., Martinez-Arias A., Soria J., (2001) Influence of precursor salt on metal particle formation in Rh/ CeO₂ catalyst. *Journal of Catalysis* 192 (1), 192-199.
57. Lin T., Li W., Gong M., Yu Y., Du B., Chen Y. (2007), Preparation of ZrO₂-TiO₂-CeO₂ and its application in the selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23 (12), 1851-1856.

58. Shahamiri S., Wierzba I. (2009), Modeling catalytic oxidation of lean mixtures of methane–air in a packed-bed reactor, *Chemical Engineering Journal*, 149 (1-3), 102-109.
59. Qian K., Shanshan L., Xiaoyan X., Huaxing S., Jiqing L., Mengfei L., Weixin H, (2009) Influences of CeO₂ microstructures on the structure and activity of Au/CeO₂/SiO₂ catalysts in CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 306 (1-2), 40–47.
60. Casaletto M., Longo A., Venezia A., Martorana A., Prestianni A. (2006). Metal-support and preparation influence on the structural and electronic properties of gold catalysts. *Applied Catalysis A: General* 302 (2), 309-316.
61. Corro G., Cano C., Ayala E., Serkin V. (2007) Efecto de los nanotubos de Al₂O₃ en la actividad del catalizador Pt/Al₂O₃ durante la eliminación de CH₄ del escape de vehículos de gas natural. *Nanociencia et Moletrónica*. 5 (2), 993-1006.
62. Zhou Z., Ji S., Yin F., Lu Z., Li C. (2007). Preparation of Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/SiO₂ and its catalytic performance in methane combustion, *Journal of Fuel chemistry and technology*, 35 (5), 583-588.

Diseño de una red de monitoreo de calidad de aire para un complejo petroquímico

Eudo Nava¹, Rima Simancas² y Cezar García³

¹ Programa de postgrado en Ciencias del Ambiente. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, estado Zulia. Venezuela

² Complejo Petroquímico Ana María Campos. Estado Zulia. Venezuela

³ Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, estado Zulia. Venezuela.

E-mail: eudonava@gmail.com

Recibido: 01-11-2014

Aceptado: 24-05-2016

Resumen

Los complejos petroquímicos por su número y magnitud de las diferentes operaciones generadoras de poluentes, están obligados a implementar y mantener un sistema confiable de vigilancia de calidad del aire. En esta investigación se provee una guía para el diseño de la red de monitoreo de calidad de aire en la zona Nor-Oriental del Lago de Maracaibo y las poblaciones aledañas. La metodología abarcó cinco (5) etapas, a saber: i) modelación de la meteorología local; ii) estimación de la tasa de emisión de poluentes a través del uso adecuado de factores de emisión; iii) predicción de las concentraciones atmosféricas de partículas y gases empleando el modelo de dispersión gaussiana de Turner; iv) establecimiento de los balances de materiales para la localización óptima del número de estaciones locales de muestreo. La modelación meteorológica exhibe distribución representativa para las 24 horas del día. En la estimación de las emisiones las fuentes pertenecientes a la planta generadora de electricidad y producción de la planta de olefinas reportaron mayor potencial de emisión, se seleccionaron cuatro (4) sitios para el monitoreo de calidad de aire considerando las zonas donde se estiman mayor concentración de gases y partículas alcanzando si una selección razonable para la localización de dichos sitios.

Palabras clave: Emisiones, modelo de dispersión, complejo petroquímico, estaciones de muestreo, concentración de gases y partículas.

Design of a network of monitoring of air quality for a petrochemical complex

Abstract

Petrochemical Complexes by its , number and magnitude of the different pollutants-generating operations, are required to implement and keep a reliable system monitoring air quality. This study provide a guide for the design of the network of monitoring air quality in the North-Eastern area of the Maracaibo Lake and surrounding communities. The methodology included four (4) phases: i) local weather modeling, ii) estimate the rate of emission of pollutants through the appropriate use of emission factors; iii) prediction of atmospheric concentrations of gases and particulate matter using the Turner Gaussian dispersion model; (iv) establishment of material balances

for the optimal location of the number of local stations sampling. Meteorological modeling exhibits significant 24 hours a day and distribution. In estimating emissions sources belonging to electricity generating plant and production of olefins reported higher emission potential, four (4) sites were selected for the monitoring of air quality taking into account the areas where higher concentrations are estimated to gases and particles reaching if a selection reasonable for the location of such sites.

Key words: Emissions, dispersion model, petrochemical complex, sampling stations, concentration of gaseous and particulate.

Introducción

En el estado Zulia existen industrias con diferentes actividades económicas (petroleras, carboníferas, cementeras; plantas termoeléctricas), así como un complejo petroquímico ubicado en la zona nororiental del Lago de Maracaibo, el cual debido a las características de sus procesos industriales y a su ubicación geográfica, pudiera afectar la calidad del aire de las ciudades vecinas a través de las descargas a la atmósfera de gases y material particulado producto de esos procesos, así como la de los trabajadores del complejo petroquímico. Ante esta situación el personal del complejo tiene la necesidad de realizar un diseño de una nueva red de monitoreo, ya que por diversas causas en estos momentos no se cuenta con un medio más eficaz de vigilancia y cumplimiento de la normativa ambiental, que genere la revisión de los procesos en función de la calidad ambiental.

Por lo antes expuesto este trabajo tiene el objetivo de: Diseñar una red de monitoreo de calidad del aire para el diagnóstico de concentración de gases y material particulado en el Complejo Petroquímico y las poblaciones cercanas. Para cumplir este fin se requerirán de los siguientes objetivos específicos: i) Establecer la modelación de la meteorología local de transporte y dispersión de contaminantes en el Complejo Petroquímico Ana María Campos; ii) estimar tasas de emisión de las fuentes fijas del Complejo Petroquímico Ana María Campos, iii) determinar las concentraciones atmosféricas de gases y material particulado en el Complejo Petroquímico Ana María Campos y poblaciones cercanas utilizando el programa de simulación de Turner; iv) establecer a través del balance de materiales la localización óptima de las estaciones de la red de monitoreo del Complejo Ana María Campos.

Fundamentos teóricos

Se conoce como red de monitoreo de calidad de aire (RMCA) al conjunto de estaciones de muestreo, generalmente fijas y continuas, que se establecen para medir los parámetros ambientales necesarios para cumplir con los objetivos fijados y que cubren toda la extensión de un área determinada. Comparando regularmente, concentraciones locales de parámetros ambientales con estándares de calidad del aire y las redes establecidas para vigilancia de alertas ambientales permiten implementar acciones en situaciones de emergencia [1].

El diseño de una red de monitoreo está directamente relacionado con la determinación del número y distribución de los sitios de monitoreo y de su frecuencia de muestreo, en caso de no usar monitores continuos, depende fundamentalmente de sus objetivos de monitoreo y de la variabilidad de los contaminantes [2].

La labor de diseño de una RMCA debe llevarse a cabo en dos fases, una inicial de diagnóstico y una final de elaboración del diseño propiamente dicho. A continuación, se describen cada una de estas dos fases [3].

Fase de diagnóstico inicial

El diagnóstico llevará a un conocimiento integral del área donde se desea materializar la RMCA obteniendo acercamientos a las respuestas de las siguientes preguntas con la interpretación e integración de sus resultados:

¿Cuál es el comportamiento meteorológico de la zona? La interpretación del análisis meteorológico de la zona, es importante para establecer niveles de contaminación extrapolados (teniendo en cuenta las variaciones entre época seca y húmeda) así como las áreas más afectadas por predominancia y velocidad del viento.

¿Cuáles son las fuentes críticas? A esta pregunta responderán el inventario de emisiones (IE), las campañas de medición y el modelo de dispersión, cuando se use. El IE presentara el aporte relativo de las diferentes fuentes presentes en el área de estudio. El impacto ocasionado en la calidad del aire puede ser determinado por las mediciones realizadas en las campanas o por la utilización de los modelos de dispersión.

¿Cuáles son los contaminantes críticos? Sera respondido con los elementos anteriores. Las campañas de monitoreo o el modelo de dispersión permiten conocer los contaminantes que merezcan mayor atención. Así mismo, el IE proporcionara información sobre los Contaminantes que se deben monitorear de acuerdo a las fuentes que se encuentran en el área de estudio.

¿Cómo se distribuyen los contaminantes en el dominio de la RMCA? Esta respuesta estará dada por el modelo de dispersión y los datos de monitoreo de calidad del aire.

¿Cuáles son los puntos de mayor y de menor concentración? Esta pregunta será respondida por el modelo de dispersión.

La integración de todos los elementos del diagnostico será la base del diseño final del RMCA [3].

Fase de elaboración de diseño final

Después de haber sido establecidos los objetivos de vigilancia, se debe especificar cual tipo de vigilancia se debe implementar, para cumplir estos objetivos, y debe realizar el diseño detallado de la RMCA, siguiendo los lineamientos que a continuación se exponen: [4]

Definición del tipo de red de Monitoreo de Calidad de Aire

Se establecen varios tipos de sistemas de vigilancia de la calidad del aire. Los sistemas de vigilancia de la calidad del aire industrial SVCAI están adaptados a actividades en complejos industriales, que como requerimiento de la autoridad ambiental realicen mediciones de calidad del aire [5].

Número de estaciones

Para definición del número mínimo de estaciones de vigilancia, se define tres (3) regiones hipotéticas donde las concentraciones de los contaminantes del aire a medir superan, igualan ó son inferiores a las normas de calidad del aire (Tabla 1) [6].

Tabla 1. Determinación del número de estaciones mínimas según criterio de la Compañía de tecnología de Saneamiento Ambiental de Brasil, 1987.

| Contaminante | Condiciones ambientales | Método de Muestreo | Población (habitantes) | Número mínimo de estaciones |
|--|--|--|------------------------------------|-----------------------------|
| PTS | Xa>95 ug/m ³ Xm>325 ug/m ³ | Hi – Vol – 1 cada 6 días | <10 ⁵ | 4 |
| | | | 10 ⁵ -10 ⁶ | 4+0.6w |
| | | | 10 ⁶ -5x10 ⁶ | 7.5+0.2w |
| | | | >5x10 ⁶ | 1.5+0.16w |
| | Xa:60-95 ug/m ³ Xm:150-325 ug/m ³ | Cinta cada 2 días Hi- Vol | | 3 |
| Xa< a 60 ug/m ³ Xm< a 150 ug/m ³ | Hi- Vol | | 1 | |
| SO ₂ | Xa>100 ug/m ³ Xm>455 ug/m ³ | Burbujeador 24 horas cada 6 días | <10 ⁵ | 3 |
| | | | 10 ⁵ -10 ⁶ | 2.5+0.5w |
| | | | 10 ⁶ -5x10 ⁶ | 6.0+0.15w |
| | | | >5x10 ⁶ | 11+0.05w |
| | Continuo | <10 ⁵ | - | |
| | | 10 ⁵ -5x10 ⁶ | 1.0+0.15w | |
| Xa:60-100 ug/m ³ Xm: 260-450 ug/m ³ | Burbujeador | - | 3 | |
| | continuo | - | 1 | |
| NO ₂ | Xmh >170 ug/m ³ | - | | No es necesario |
| | Xa >100 ug/m ³ | Burbujeador | <10 ⁵ | 3 |
| | | | 10 ⁵ -5x10 ⁶ | 4+0.6w |
| | >5x10 ⁶ | | 10 | |
| Xa < 100 ug/m ³ | continuo | | No es necesario | |
| CO | Xmh>21 mg/m ³ Xm8h>14mg/m ³ | Infrarrojo no dispersivo Infrarrojo no dispersivo | <10 ⁵ | 1 |
| | | | 10 ⁵ -5x10 ⁶ | 1.0+0.05w |
| | | | >5x10 ⁶ | 6.0+0.05w |
| | Xmh < a 21 mg/m ³ Xm8 < a 14 mg/m ³ | Infrarrojo no dispersivo | - | No es necesario |

Xa: Media aritmética anual.

Xm: Concentración máxima (24 horas) ocurrida en un año.

Xmh: Concentración máxima horaria ocurrida en un año.

Xm8: Concentración máxima presentada intervalo de 8 horas, para un periodo de un año.

Ubicación de las estaciones

Las estaciones ubicadas para las redes de tipo SVCAI deben responder a las siguientes características: i) Estaciones localizadas para determinar las concentraciones más altas en el dominio de la RMCA ii) Estaciones adicionales localizadas para determinar concentraciones generales de fondo.iii) Estaciones adicionales en la ciudad densamente poblada más cercana al área de influencia de las fuentes [3].

Estimación de las tasas de emisión

Los países que cuentan con reglamentación para fuentes fijas utilizan métodos de la EPA para determinar las emisiones contaminantes, entre los métodos más sencillos se incluyen el de los factores de emisión.

Un factor de emisión es una relación entre la cantidad de contaminante emitido a la atmósfera con una unidad de actividad asociada a dicha emisión, como por ejemplo la cantidad de material procesado o la cantidad de combustible usado. En este caso la emisión se obtiene multiplicando el factor de emisión dado por la cantidad de material o combustible procesado [7].

Donde: E es el Estimado de emisión para la fuente (a nivel de proceso), A el Nivel de actividad (por ejemplo material producido), F es el Factor de emisiones controladas (por ejemplo, Kg de contaminantes emitidos/t de material procesado).

$$E = A \times F \quad (1)$$

La EPA realizó una recopilación de factores de emisión para contaminantes denominada AP-42.

Modelo de Dispersión Atmosférica de Turner [8]

La ecuación de concentración para una fuente elevada con reflexión se presenta en la siguiente expresión:

$$C_{(X,Y,Z,H)} = \frac{Q}{2 * \pi * \mu * \sigma_y * \sigma_z} * \exp\left(\frac{-Y^2}{2 * \sigma_y^2}\right) * \left(\exp\left(\frac{-(Z-H)^2}{2 * \sigma_z^2}\right) * \exp\left(\frac{-(Z+H)^2}{2 * \sigma_z^2}\right) \right) \quad (2)$$

Donde: CX,Y,Z,H es la Concentración del contaminante(µg/m3), Q la Tasa de emisión de contaminante (µg/m3), μ la velocidad del viento en el punto de liberación (m/s), σ_y la desviación estándar en la distribución de concentración en la dirección transversal (m), σ_z la desviación estándar en la distribución de la concentración en la dirección vertical (m), la altura desde el suelo $H = h_s + \Delta H$ (m), X la distancia viento abajo a lo largo de la línea central de la pluma (m), Y la distancia transversal desde la línea central de la pluma (m).

Para el sistema de coordenadas: $x = 0$ en el foco (chimenea), $y = 0$ en la línea central del penacho, $z = 0$ en el suelo.

El modelo de dispersión de Turner (1994) depende de los coeficientes de difusividad turbulento σ_y , σ_z en las direcciones y, z como función de la dirección preferencial de los vientos (x); tales coeficientes de dispersión se diferencian a su vez según la estabilidad atmosférica de Pasquill [9] y García et al., [10] Para la estimación de los coeficientes de dispersión vertical y horizontal se emplean las ecuaciones de Pasquill.

Metodología

Para modelar el comportamiento del viento en la zona de estudio, se consideró promediar estadísticamente los parámetros meteorológicos correspondientes al periodo 2009-2010 aportados por una estación meteorológica ubicada en el complejo petroquímico ubicado en la zona Nor-Oriental del Lago de Maracaibo, y se procedió a determinar la clase de estabilidad atmosférica de acuerdo con el método de clasificación de Pasquill [9] según se reporta en la tabla 2.

Los resultados de las velocidades horarias promedio y direcciones predominantes para cada estabilidad de Pasquill resultaron 4 valores principales tal como es expuesto en la Tabla 3.

Al mismo tiempo se realizaron visitas a las plantas e instalaciones del complejo para realizar encuestas industriales considerando la producción del 2010 y verificaciones de campo y observación de la ubicación de los equipos y estaciones de monitoreo encargados de recopilar los datos de las fuentes fijas de mayor influencia del complejo petroquímico las cuales se expresan en la Tabla 4.

Del documento AP42 [7], se tomaron los factores de emisión disponibles que describen los procesos de las plantas del complejo petroquímico (combustión de gas natural, combustión de fuel-oil y producción de fertilizantes). Las tasas de emisión se calculan con la ecuación 1.

Se estimaron las concentraciones de PTS (PM), SO₂ y NO₂ basado en los modelos de dispersión Gaussiana con los coeficientes de dispersión de Briggs Urbana [8], utilizando un programa de computación en Excel. Se establecieron valores referenciales para la obtención de la tasa de emisión basados en los mayores potenciales de emisión por poluyente reportados en fuentes del complejo con el propósito de detectar las zonas de mayor concentración en el área con respecto a la modelación meteorológica de la Tabla 3.

Tabla 2. Datos meteorológicos horarios promedio en la Zona Nor-Oriental del Lago de Maracaibo para el periodo 2009-2010.

| H | V (m/s) | D | I | N (octavos) | EP |
|-------|---------|--------------|-----|-------------|-----|
| 0 | 3,13 | ENE | | | C |
| 1 | 2,92 | ENE | | | C |
| 2 | 2,77 | ENE | | | C |
| 3 | 2,71 | ENE | | | C |
| 4 | 2,71 | ENE | | | C |
| 5 | 2,65 | ENE | | 4 | D |
| 6 | 2,60 | ENE-SE-E | 1,9 | 3 | C |
| 7 | 2,51 | ENE-SE-E | 5,6 | 5 | B |
| 8 | 2,76 | ENE-SE-E | 6,8 | 4 | B |
| 9 | 2,93 | ENE-ESE-SE-E | 7,4 | 5 | B |
| 10 | 2,71 | NE-SO-SE-ENE | 7,6 | 7 | B |
| 11 | 2,72 | SO-NNE-NE | 7,7 | 5 | B |
| 12 | 3,04 | SO-NNE-NE | 7,6 | 4 | B |
| 13 | 3,41 | SO-NNE-NE | 8,8 | 4 | B |
| 14 | 3,62 | SO-NNE-NE | 8,6 | 4 | B |
| 15 | 3,80 | SO-NNE-NE | 7,8 | 5 | B |
| 16 | 3,94 | SO-NNE-NE | 6,2 | 6 | B |
| 17 | 4,05 | NE-NNE-ENE | 5,3 | 6 | C |
| 18 | 3,85 | NE-NNE-ENE | 1,1 | 7 | C |
| 19 | 3,60 | NE-ENE | | 8 | D |
| 20 | 3,64 | NE-ENE | | 8 | D |
| 21 | 3,69 | NE-ENE | | 7 | D |
| 22 | 3,63 | NE-ENE | | 6 | D |
| 23 | 3,40 | ENE | | | C |
| 24 | 3,10 | ENE | | | C |
| Prom. | 3,20 | | | Pred. | B-C |

Fuente: Pequiven. H: horas del día, V: velocidad del viento, D: dirección del viento, T: temperatura, I: Insolación, N: Nubosidad (Octavos), EP: Estabilidad Pasquill, P: Promedio, Pred: Predominante

Tabla 3. Velocidad del viento promedio según la estabilidad y direcciones predominantes.

| Estabilidad | Dirección | Velocidad del viento (m/s) |
|-------------|-----------|----------------------------|
| B | SO | 2,73 |
| B | SE | 2,69 |
| C | ENE | 2,96 |
| D | NE | 3,44 |

Fuente: Pequiven

Tabla 4. Fuentes fijas de mayor influencia sobre el complejo petroquímico:

| Instalación | Fuente | H(m) | D(m) | T(°c) | Actividad | Combustible quemado / producción |
|--------------------|-----------------------------|-------|------|-------|-----------------------------|----------------------------------|
| Planta eléctrica | Chimenea c3 caldera c3 | 40.16 | 2.78 | 163 | Combustión de fuel oil | 13,57 M3/h |
| Planta eléctrica | Chimenea c14 Caldera c14 | 18 | 1.8 | 170 | Combustión de fuel oil | 9,29 M3/h |
| Área 45 | Chimenea c9 Caldera c9 | 5.6 | 1.8 | 140 | Combustión gas natural | 9843 |
| Amoníaco y área 90 | Chimenea sk3a Horno h1a | 15 | 1.37 | 200 | Combustión gas natural | 7126 M3/h |
| Olefinas i | Mechurrio F-8801b | 108 | 1.12 | 540 | Combustión gas natural | 3333 M3/h |
| Olefinas ii | Horno 1 | 15 | 2.5 | 80 | Combustión gas natural | 25000 M3/h |
| Olefinas ii | Mechurrio F-8801a | 108 | 1.12 | 540 | Combustión gas natural | 1483 M3/h |
| Venoco | Mechurrio F-801 | 35 | 1.2 | 360 | Combustión gas natural | 8035.61 M3/h |
| Urea | Torre prill 42at | 60 | 5 | 60 | Producción de fertilizantes | 103375 Tm/año |

H: altura, D: diámetro, T: temperatura de salida.

Análisis y discusión de resultados

Estimación de las emisiones

Una vez aplicado los factores de emisión a las diferentes actividades del complejo petroquímico, se obtiene la estimación de las emisiones atmosféricas que estas pudieran generar; en la Tablas 4 muestran las tasas de emisión de Partículas Totales Suspensas (PTS), (PM), el Dióxido de Azufre (SO₂), Dióxido de Nitrógeno (NO_x), Monóxido de Carbono (CO), Metano (CH₄), Compuestos orgánicos Volátiles (COV).

Las fuentes fijas estacionarias de mayor potencial de emisión están expresadas en la Tabla 5 y se agruparon las plantas que presentan las más altas tasas de emisiones. De las instalaciones visitadas las que presentaron un aporte de emisiones estimadas mayores a 200 toneladas por año fueron Planta

Eléctrica, Área 45, Amoniaco, Venoco, Olefinas I, Olefinas II y Urea. Se observa que la Caldera C3 de la Planta Eléctrica reporta 2020,84 ton/año de SO₂ cuando ésta consume fuel-oil, el Horno 1 de Olefinas II reporta 490 ton/año de NO₂, y la Torre Prill 42AT exhibe 196,41 ton/año de PTS.

Las emisiones anteriormente identificadas se toman como valores de la variable tasa de emisión Q en la ecuación 2; permitiendo establecer las máximas concentraciones en el complejo a través del modelo de dispersión Gaussiano de Turner.

Estimación de Gases y Material Particulado

En la Figura 1 se presenta la concentración de SO₂ en las direcciones preferenciales de los vientos en función de la estabilidad atmosférica para la caldera C3 de la planta eléctrica, los valores máximos de 1100 µg/m³ se alcanzan con estabilidad atmosférica C en la dirección ENE a una distancia de 200 m, para estabilidad atmosférica B en la dirección SO y SE se obtienen resultados similares con valores máximos 920 µg/m³ a la misma distancia de las estabilidad C y de 700 µg/m³ cuando la estabilidad atmosférica es D en dirección NE en una distancia de 550 m, las máximas concentraciones a mayor distancia se alcanza con la estabilidad atmosférica D y a menores distancia con estabilidad B y C, las concentraciones de SO₂ disminuyen hasta su dispersión a partir de 4 Km.

En la Figura 2 se muestra la concentración de NO₂ (NO_x) en las direcciones preferenciales de los vientos en función de la estabilidad atmosférica para el horno 1 de la planta de Olefinas II, los valores máximos de 310 µg/m³ se alcanzan con estabilidad atmosférica C en la dirección ENE a una distancia de 200 m, para estabilidad atmosférica B en la dirección SO y SE obteniéndose resultados similares con valores máximos 235 µg/m³ a la misma distancia de las estabilidad C y de 225 µg/m³ cuando la estabilidad atmosférica es D en dirección NE en una distancia de 600 m, las concentraciones de NO₂ disminuyen hasta su dispersión a partir de 3 Km.

Tabla 5. Identificación de las fuentes con mayor valor potencial de emisión.

| Planta | Fuente | Poluente (ton/año) | | | | | | |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|--------|-------|---------|
| | | Pm | So ₂ | No _x | Co | Ch4 | Cov | Total |
| Planta electrica | Chimenea c3 caldera c3 | 15,68 | 1,23 | 288,97 | 173,39 | 47,47 | 11,35 | 364,7 |
| Planta electrica | Chialdera c3 (fuel oil) | 28,53 | 2020,84 | 342,35 | 71,32 | 0,74 | 2,85 | 2466,63 |
| Planta electrica | Chimenea c14 caldera c14 (fuel oil) | 19,53 | 1383,47 | 234,38 | 48,83 | 0,51 | 1,95 | 1688,67 |
| Área 45 | Chimenea c9 caldera c9 | 8,45 | 0,67 | 155,60 | 93,36 | 25,56 | 6,11 | 289,75 |
| Amoníaco y área 90 | Chimenea sk3a horno h1a | 7,59 | 0,60 | 139,83 | 83,89 | 22,97 | 5,49 | 260,34 |
| Olefinas i | Mechurrio F-8801b | 64,21 | - | 36,14 | 196,65 | 74,41 | - | 396,86 |
| Olefinas ii | Horno 1 | 26,63 | 2,10 | 490,56 | 294,33 | 80,59 | 19,27 | 913,48 |
| Olefinas ii | Mechurrio F-8801a | 70,62 | - | 19,84 | 108,00 | 40,86 | - | 239,02 |
| Venoco | Mechurrio F-801 | 13,58 | - | 76,57 | 416,66 | 157,65 | 13,58 | 681,04 |
| Urea | Torre prill 42at | 196,41 | - | - | - | - | - | 240,46A |

PM: material particulado (partículas totales suspendidas), SO₂: Dióxido de Azufre, NO₂: Dióxido de Nitrógeno, COV: Compuestos Orgánicos Volátiles, CH₄: metano

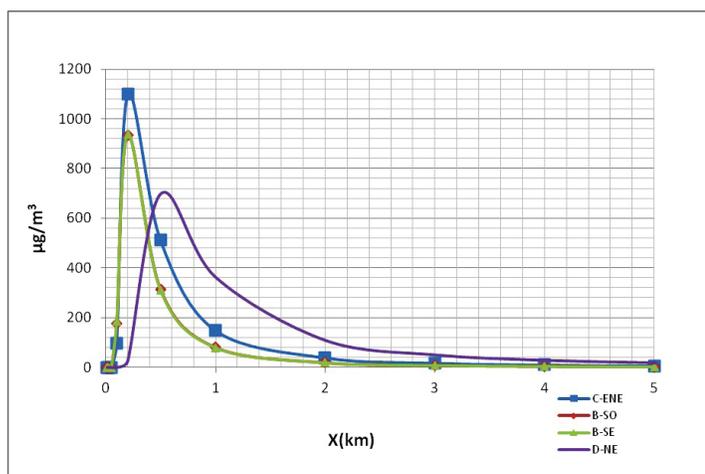


Figura 1. Concentración de SO₂ como función de la distancia debajo de la fuente caldera C3 Planta Eléctrica, combustible Fuel-Oil.

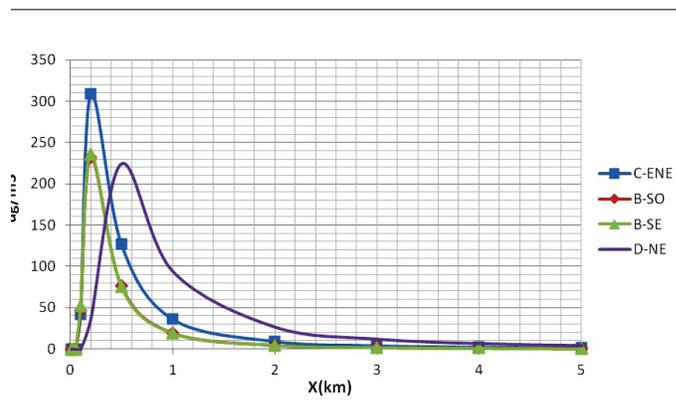


Figura 2. Concentración de NO2 en función de la distancia debajo de la fuente, Horno 1 Olefinas

En la Figura 2 se observa que para la torre Prill 42AT2 los valores máximos son de 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y los alcanza en la estabilidad C a una distancia de 200 m y a la misma distancia alcanza valores de 116 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para estabilidad B, las concentraciones máximas de 56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ con mayor distancia se localizan a 600 m con estabilidad atmosférica D.

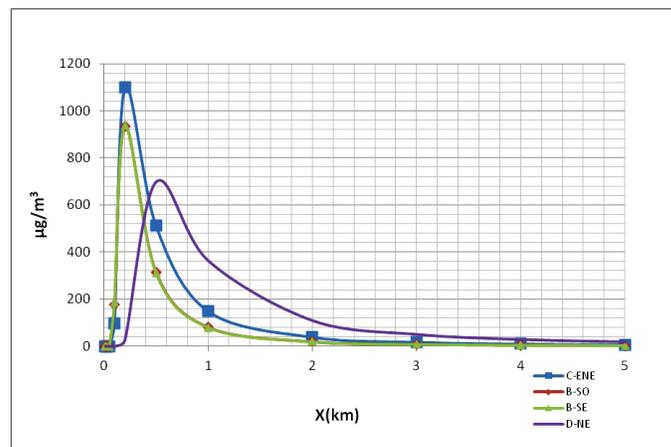


Figura 3. Concentración de PTS en función de la distancia debajo de la fuente, torre Prill 42AT2

Las zonas de mayor concentración en el área del complejo se aprecian en la Figura 4, igualmente se incluye los sitios propuestos por su personal de seguridad para la localización de las estaciones.

Ubicación y distribución de las estaciones

La Tabla 6 resalta las concentraciones máximas registradas a través del modelo de dispersión de Turner y el número mínimo de estaciones, estos requerimientos se aplicarán para población <105 hab (Tabla 1). Determinándose un valor promedio es 2,33 y se aproxima a 2 el número mínimo de estaciones viento abajo.

Tabla 6. Determinación del número de estaciones

| Poluente | Concentración Máxima (μ/m^3) | Número mínimo de estaciones vientos abajo |
|-----------------|------------------------------------|---|
| SO ₂ | 1100 | 3 |
| PTS | 120 | 1 |
| NO ₂ | 310 | 3 |
| Promedio | | 2,33 |

N= 2 estaciones + 1 estación de fondo = 3 estaciones

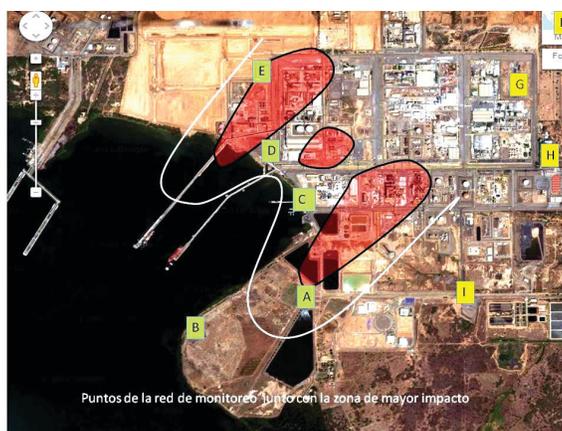


Figura 4. Puntos propuestos interceptados con las zonas de mayor concentración



Figura 5. Puntos de la Red de monitoreo dentro del Complejo Petroquímico

La figura 5 exhibe los puntos seleccionados para la red de monitoreo de calidad de aire para el complejo petroquímico ubicado en la zona Nor-Oriental del Lago de Maracaibo. A estos tres (3) puntos de muestreo se adiciona otro en la zona urbana más poblada aledaña al complejo.

Conclusiones

- El mayor aporte de emisiones a la atmosfera corresponde a la Planta generadora de electricidad, con los siguientes valores promedio: SO₂: 3448,36 ton/año, NO_x: 3181,39 ton año, CO: 1415,39 ton/año, CH₄: 307,97 ton/año, PTS 165,19 ton/año y COV: 113,31 ton/año.

- La estimación de las tasas de emisiones por intermedio de la metodología AP 42 de la Environmental Protection Agency reporta valores acoplados a las condiciones operacionales de las diferentes plantas petroquímicas.

- Las estaciones de muestreo seleccionadas en los puntos cardinales para el monitoreo de las emisiones generadas por el complejo Petroquímico Ana María Campos, resultarán:

| Estación/punto cardinal | ubicación geodésica |
|--------------------------------|----------------------------|
| Palmichal 1 / SO | 10.749246- 71.535330 |
| Casita PVC / NO | 10.765773, -71.538033 |
| Embalse de Hidrologo/ENE | 10.768767, -71.518378 |
| Muelle/ SO | 10.669820, -71.588580 |

- Los resultados de la dispersión de las emisiones generadas por las diferentes plantas del complejo petroquímico por el modelo de dispersión de Turner, muestran: i) las mayores concentraciones hacia el área de influencia de las fuentes, ii) La altura de la fuente ejerce influencia en la dispersión; iii) las condiciones meteorológicas diferenciadas contribuyen a una buena dispersión de las emisiones.

- Puede concluirse que fue alcanzada una selección ajustada y razonable de los posibles sitios para el monitoreo de la calidad del área de influencia del complejo petroquímico

Referencias bibliográficas

1. Martínez, A.P., I. Romieu. (1997): Introducción al monitoreo atmosférico. ECO/GTZ/Departamento del Distrito Federal. México. 238 pp.
2. Ott W. (1977): Development of Criteria for Siting of Air Monitoring Stations. J. Air Pollut. Control Assoc. 27, 6,543. USA.
3. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) (2005): Protocolo para la vigilancia y seguimiento del modelo aire del sistema de información ambiental, Bogotá. PBX 3527160.
4. Instituto para el Control y la Conservación de la cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM) (1996): Diseño de una red de medición de calidad del aire en la ciudad de Maracaibo, Informe Técnico IT-1996-11-35.
5. EPA (1994): Network Design Criteria for Ambient Air Quality Monitoring, Code US Federal Register, CFR40, Appendix D to Part 58. USA
6. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, ligada à Secretaria do Meio Ambiente do governo paulista (CETESB) (1987): Manual de diseño de redes de muestreo de calidad de aire. Sao Pablo.
7. U.S. Environmental Protection Agency (2005): Compilation of Air Pollutant Emission Factors. AP-

42. Fifth Edition. Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, North Carolina
8. Turner B. (1994): Atmospheric dispersion estimates. Lewis Publishers, London, Second Edition, Chapter 2, pp. 2.1-2.38.
9. Pasquill f., (1963): The estimation of the dispersion of windborne material. *Meteorology Mag.*, 90; pp. 33-49.
10. García C., Machado A., García N., Cardenas C., González W., Martínez J. Y Yabroudi S., (2003): Evaluación comparativa de la concentración de SO₂ vientos arriba de una planta termoeléctrica. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*, 26(2); pp. 78-92.
11. Holland, J.Z.,1953: A meteorological survey of the Oak area. 554-559 *Atomica Energy comm.*..Repor ORO-99, Washington, DC., 584 pp.

Efecto de la aireación en la producción de abono orgánico mediante la fermentación en estado sólido del desecho de uva blanca

Jhanna P. Brieva F.¹ José R. Ferrer G.^{1,2}, Carlos Fernández B.³ y Jorge Ortega³

¹Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo. Venezuela.

²Escuela de Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Bioquímica. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Apartado 526, Maracaibo 4001-A. Estado Zulia. Venezuela

³Laboratorio de Fisiología Vegetal. Facultad de Agronomía. La Universidad del Zulia. Apartado 15205, Maracaibo ZU 4005, Venezuela

E-mail: jhanna1980@hotmail.com, josferrer1@gmail.com, cfernandez@luz.edu.ve y jortegaa@gmail.com

Recibido: 15-12-2015

Aceptado: 24-05-2016

Resumen

Se estudió el efecto de la aireación en la fermentación en estado sólido del desecho de uva blanca, para establecer los parámetros óptimos que permitan producir un abono orgánico (compost) con características morfológicas y químicas necesarias para acondicionar suelos de cultivo. El proceso se realizó en un biorreactor cilíndrico de 4L con disposición del sustrato como lecho empacado, con cámara de aire en la parte inferior conectado a un compresor para mantener el flujo continuo de aire de 3LPM, 5LPM y 8LPM. Adicionalmente, se realizó el control anaeróbico del proceso. Los parámetros, pH, temperatura, relación carbono/nitrógeno (C/N), humedad, bacterias, hongos y levaduras para el desecho de uva, están dentro de los límites adecuados para que el bioproceso aeróbico y anaeróbico se realice de forma natural. Durante la fermentación el pH se mantuvo entre 3 y 7, la temperatura osciló entre 20 y 26°C y la humedad varió entre 45 y 60%. El análisis de varianza evidenció que no se encontraron diferencias significativas entre los diferentes flujos de aire durante la fermentación ni entre los parámetros fisicoquímicos para los abonos. El compost aeróbico con un flujo de aire de 5 LPM presentó los mejores resultados.

Palabras claves: Compost, aireación, fermentación en estado sólido, desecho de uva blanca, bioensayo

Effect of aeration in the organic fertilizer production by solid state fermentation of waste white grape

Abstract

Aeration effect on solid state fermentation of White grape waste was studied in order to establish optimal parameter for compost production in order to achieve physical and chemical characteristics to use it as a soil amendment. Fermentation process was performed in a 4L cylindrical bioreactor with substrate disposed as a packed bed; an air compressor supplied continuous air flow at 3LPM, 5LPM, 8LPM, respectively, and one in anaerobic conditions as control. Parameters, pH, temperature, carbon nitrogen relationship (C / N), moisture, bacteria, fungi and yeasts to dispose of grape are within appropriate limits for the composting process takes place naturally.

During fermentation, pH remained between 3 and 7, temperature varied between 20 and 26 ° C, and the humidity changed between 45% and 60%. Analysis of variance showed no significant differences between the different air flows encountered during fermentation or between the physicochemical parameters for fertilizers. Aerobic compost analyzed showed the best results is the 5 LPM

Keywords: Compost, aeration, solid state fermentation, white grape waste, bioassay

Introducción

La vid es una de las primeras plantas que cultivó el hombre, motivo por el cual ha jugado un papel importante en la economía de las civilizaciones. Tras la modificación del vino por parte del cristianismo el cultivo ha experimentado un auge que ha perdurado hasta el presente, de tal manera que la mayor parte de la producción de uva está destinada a la elaboración de vinos según las distintas variedades de uvas. Hoy en día, la vid se cultiva en regiones cálidas, siendo los mayores productores: Australia, Sudáfrica, Italia, Francia, España, Portugal, Turquía, Grecia, Chile y Argentina (Jiménez y Villegas, 2008).

En la actualidad, Venezuela también ha presentado grandes avances en esta área, siendo el Zulia uno de los estados pioneros en producción de frutales, y se ha caracterizado desde hace más de veinte años en el desarrollo de esta actividad, destacándose por cultivos de uva tanto de mesa como de vinos, guayaba, níspero, limas, entre otros (Avilán y Batista, 1992).

Por otra parte, los procesos asociados a la producción vinícola generan gran cantidad de residuos tanto sólidos como líquidos, los cuales por lo general no son tratados, tales desperdicios están conformados por materia orgánica que al no ser dispuestos de manera adecuada pueden generar contaminación ambiental: del aire, generando olores desagradables; al agua, contaminando los reservorios tanto superficiales como subterráneos y al suelo, produciendo lixiviación. Los desechos de uva, constituyen una fuente segura de recursos renovables a través de la fotosíntesis, ya que este compuesto principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. En tal sentido, Cegarra (2006); Kulcu y Yadiz, (2004); Smidt y Lechner (2005) expresan, que cada día la cantidad de desechos producto de actividades industriales aumenta en el mundo, lo que hace necesario el desarrollo de nuevas estrategias de manejo adecuadas a fin de evitar problemas de contaminación ambiental.

Debido a la disponibilidad de los desechos de uva que se presentan de la industria vinícola, este puede ser empleado para producir abono orgánico, logrando disminuir la contaminación de los suelos, aire y agua. El compostaje, o biodegradación aeróbica, es un proceso donde los microorganismos son los encargados en degradar la materia orgánica y transformar el material en nuevos productos, siempre y cuando las condiciones de humedad y aireación se prevean adecuadamente, obteniendo de esta forma un producto estable y libre de microorganismos patógenos que puede ser utilizado como acondicionador de los suelos en la agricultura (Bertrán et al., 2004; Cáceres et al., 2006; Kulcu y Yadiz, 2004; y Zmora et al., 2007).

La importancia del proceso de fermentación en estado sólido (FES) radica en algunas ventajas frente a otros procesos, entre las cuales están; la simplicidad de los medios de cultivo, el uso de fermentadores con menores requerimientos espaciales y de diseño accesible para su elaboración, la facilidad para la obtención y aplicación del inóculo, la facilidad para el escalado de los procesos, bajos requerimientos energéticos y volumen de efluentes reducidos.

Debido a que la aireación forma parte del proceso de FES, este es un parámetro que influye de manera significativa en las características de los productos del proceso y por lo cual se hace necesario evaluar el efecto de la aireación en la fermentación en estado sólido del desecho de uva blanca.

Materiales y métodos

Caracterización del desecho

Una vez recolectado el desecho de uva blanca, se tamiza para que el tamaño de la partícula sea uniforme, de aquí se toma la muestra y se le realiza la siguiente caracterización: Determinación de pH según la norma COVENIN 1315:79, temperatura, humedad hasta llegar a peso constante, materia seca, cenizas por norma COVENIN 320:1996, proteínas, nitrógeno por el método Kjeldahl, hongos y levaduras por la norma COVENIN 1126-77, bacterias, el carbono se determina multiplicando el contenido de cenizas por un factor = 1,72 (Bernal et al., 1998). Esta caracterización se realizó también al desecho después de fermentar.

Desarrollo de la fermentación en estado sólido del desecho de uva blanca

Se construyeron 4 biorreactores cilíndricos de plástico acrílico de 15 cm de diámetro y 25 cm de altura (volumen 4L), con un sistema de disposición del lecho, y cámara de aire en la parte inferior conectado a un compresor para mantener el flujo continuo de aire de 3LPM, 5 LPM y 8LPM. Para la fermentación en estado sólido se introduce en cada biorreactor 700g de desecho seco de uva blanca y se le agrega 1043 g de agua destilada para tener el desecho con una humedad del 60%, propiciando el ambiente idóneo para el proceso. Se airea por 2 horas todos los días, durante un periodo de 15 días aproximadamente para que se degrade el desecho, monitoreando pH, temperatura y humedad. También se determinan otros parámetros como: cenizas, proteína cruda, carbono, C/N, Hongos, levaduras y bacterias al inicio y al final del proceso para verificar el efecto de los diferentes flujos de aire en los abonos y se realiza una comparación de estos parámetros con mezclas del compost con turba al 1:1 V/V como abono referencial.

Diseño Experimental

Los biorreactores se realizaron bajo un diseño experimental de bloques completamente al azar donde se desea probar el efecto del flujo de aire en la fermentación en estado sólido del desecho de uva blanca, con factores de tratamientos los distintos flujos de aireación y variable respuestas, pH y Temperaturas, utilizando un paquete SAS. Para los datos de las variables respuesta se realizan 3 repeticiones y si se encuentran diferencias significativas hay que aplicar una prueba más específica (Tukey).

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica y microbiológica del desecho de uva blanca

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica y microbiológica del desecho la uva blanca

| Muestra | % H | % MST | % CEN | % C | % PC | % N | % P | % K | C/N | pH | Heterótrofos Mesófilos UFC/ml | Hongos y Levaduras UFC/ ml |
|-----------------------|-----|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-----|-------------------------------|----------------------------|
| Desecho de uva blanca | 10 | 90 | 29,07 | 50,00 | 10.35 | 1.65 | 0.579 | 0.206 | 30,30 | 3.2 | 1,07*10 ¹⁰ | 4,10*10 ⁵ |

H: humedad, MST: materia seca total, CEN: ceniza, C: carbono, PC: proteína cruda N: nitrógeno, P: fósforo, K: potasio, C/N relación carbono nitrógeno, pH: potencial de hidrógeno.

En la tabla 1, se presentan los resultados de la caracterización del desecho de uva blanca, el contenido de humedad del material de desecho seco al sol es de 10% ideal para evitar el crecimiento descontrolado de la flora microbiana, el contenido de materia seca total, representa la materia orgánica e inorgánica que componen la muestra fue de 90%.El contenido de bacterias, hongos y levaduras en el desecho es idóneo para que el proceso de compostaje se dé de forma natural (Ferrer, et al, 1993).

El contenido de cenizas fue 29.07%, este representa la fracción mineral (óxidos pesados) que resulta luego de incinerar la muestra a 430 °C quemando todo el material orgánico y a través del cual se pudo determinar que el carbono presente en la muestra es de 50%, valores similares reportó Berradre et al., (2009)

El porcentaje de proteína cruda correspondiente de 10.35, incluye la proteína verdadera y el nitrógeno no proteico. Por su parte, el contenido de nitrógeno fue de 1.65, teniendo en cuenta que el nitrógeno es un importante nutriente para cultivos, se comprende el interés por evitar pérdidas en el transcurso del compostaje que pueden ocasionar que el contenido de nitrógeno disminuya, las primeras pérdidas ocurren los primeros días cuando existe un alto valor de pH y elevada temperatura (Berrena, 2006). Por los valores de nitrógeno y carbono se determinó una relación C/N de 30,30 la cual es de gran importancia al final del proceso de compostaje debido a que representa un parámetro de la calidad del abono generado, este valor esta por encima de los reportado por Berradre et al., (2009). El pH que se representa en la tabla 1, indica el valor correspondiente a las mediciones llevadas a cabo antes de la fermentación, fue de 3.2 valor aceptado para el crecimiento de los microorganismos en un proceso de compostaje.

El valor de los minerales fósforo y potasio fue de 0.579 y 0.206, respectivamente. Estos elementos representan las características más importantes de un abono ya que son los que aportan los nutrientes esenciales a las plantas.

Condiciones de aireación en el desarrollo de la fermentación en estado sólido del desecho de uva blanca

A continuación se presentan los resultados del contenido de humedad en los distintos abonos.

Tabla 2. Contenido de humedad y material seca del abono orgánico.

| Compost | %MS | %H |
|-----------------|-------|------|
| Compost 1 5LPM | 46,38 | 53,6 |
| Compost 2 8LPM | 40,5 | 59,5 |
| Compost 3 3 LPM | 42,38 | 57,6 |
| Compost 4 0LPM | 42,1 | 57,9 |

MS: Materia seca, H: Humedad

El contenido de humedad en la mezcla de compostaje es un parámetro importante para el desarrollo de la flora microbiano ya que este es el medio de transporte y disolución de los nutrientes requeridos para el desarrollo de las actividades metabólicas y fisiológicas de los microorganismos (Kulcu y Yadiz, 2004). Debido a esto el contenido de humedad en la investigación se mantuvo entre el 50 y 60%, ya que son valores adecuados para que se de el proceso de compostaje de forma idónea. En otras estudios similares realizados se muestran valores de humedad que varían entre 22,52% al 73,56% para bagazo de uva (Botella et al., 2007; Ferrer et al.,1997), para compostaje a base de paja de trigo y agua de desecho del procesamiento del tomate (Vallini et al., 1983), y compostaje a base de raquis de uva (Bertran et al., 2004). El contenido máximo de humedad para un compostaje aeróbico satisfactorio, puede variar con los materiales usados (Bertran et al., 2004).

A continuación se presentan las curvas que muestran la variación del pH y Temperatura para cada reactor.

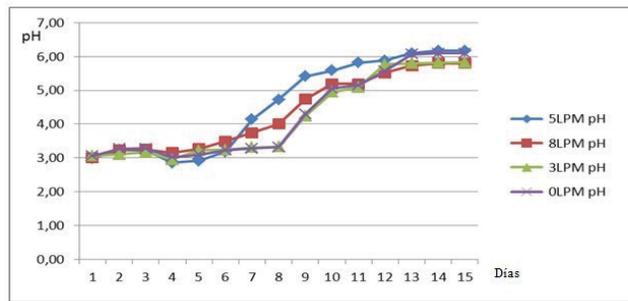


Figura 1. Curva de pH durante la fermentación en estado sólido para cada Biorreactor.

El análisis de varianza indicó que no se presentaron diferencias significativas entre los diferentes flujos de aire.

Como se puede observar en la figura 1, el proceso empieza en un pH ácido para cada biorreactor, luego presenta un leve descenso y posteriormente va aumentando a medida que transcurre el tiempo, presentando su valor máximo al final del proceso entre valores de 5,80 a 6,20, presentandose para cada unidad experimental la estandarizacion del pH desde el día 13 en adelante, lo cual indica que ha finalizado el proceso y que el sustrato esta en la etapa final de descomposición.

Este comportamiento se presenta durante la descomposición del compost orgánico debido a la acción de los microorganismos en el sustrato, según López - Cuadrado (2006), primero se observa una caída del pH, por la liberación de los ácidos presentes en la materia y posteriormente este se eleva y se mantiene constante lo cual demuestra que se ha llegado a la etapa de maduración del compost.

A continuacion se presentan las curvas con los datos de temperatura observados durante el proceso de fermentacion por corrida para cada reactor.

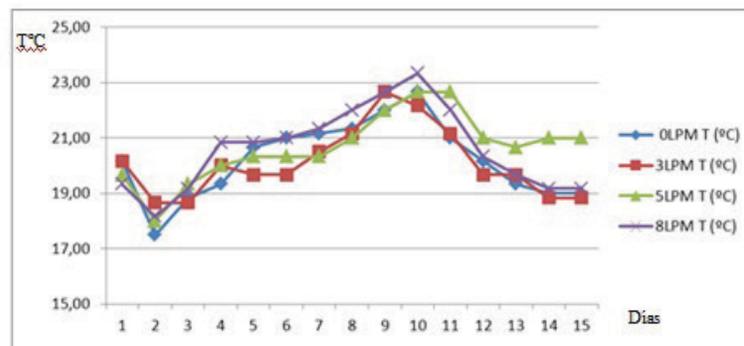


Figura 2. Curva de Temperatura durante la fermentación en estado sólido para cada bioreactor

El análisis de varianza indicó que no se presentaron diferencias significativas entre los diferentes flujos de aire. Como se puede apreciar en la figura 2, los valores de temperatura inician en 19 °C aproximadamente para cada biorreactor; observandose un maximo de 23°C, posteriormente descienden a 20 °C manteniendose aproximadamante constante al final del proceso.

Por lo observado en la curvas de temperatura se presentan las 4 fases: la fase inicial que es la mesofila cuando empieza el crecimiento de microorganismos mesofilos, luego la fase termofila cuando está en a su máximo punto de temperatura dándose la coexistencia de bacterias termofilas evidenciandose por el incremeneto de la actividad microbiana Cayuela, et al (2006); Kulcu y Yadiz (2004); Rau et al., (1989), seguida por la segunda fase mesófila, donde se observa un descenso de temperatura posteriormente con el descenso de nutrientes toda actividad microbiana decrece dandose la fase de enfriamiento o

segunda fase mesofila con la cual empieza el descenso de microorganismos y finalmente la cuarta etapa la fase de estabilización de la temperatura a la del ambiente que se da maduración del compost donde la actividad microbiana es baja.

Caracterización fisicoquímica y microbiológica del producto obtenido de la fermentación.

Los resultados de la caracterización fisicoquímica y microbiológica del producto obtenido de la fermentación se muestran en la siguiente tabla, los valores presentados son del promedio de 3 repeticiones para cada abono:

Tabla 3. Contenido de Nitrógeno del abono orgánico.

| Parámetro | Tratamientos | | | | | | | | |
|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| | Comp 0LPM | Comp 3LPM | Comp 5LPM | Comp 8LPM | Comp 0LPM: T | Comp 5LPM: T | Comp 3LPM: T | Comp 8LPM: T | Comp T |
| % N | 2.35a | 2.32a | 2.63a | 2.36a | 1.61b | 1.62b | 1.60b | 1.62b | 0.87c |

N: nitrógeno T: turba

El análisis de varianza detectó un efecto significativo ($p < 0,05$) del factor tratamiento sobre el contenido de nitrógeno. Al aplicar la prueba de medias se obtuvo que entre los compost puros no hay diferencias, y que entre los compost mezclados con turba tampoco son diferentes, pero que los compost puros si son significativamente diferentes a los compost mezclados con turba. El contenido de Nitrógeno al inicio del compostaje fue de 1,65, aumentando al final del proceso a valores comprendidos entre 2,63 a 2,32 para los diferentes compost, presentando el valor más alto el compost con flujo de 5 LPM. Este aumento se debe al uso del nitrógeno por los microorganismos para sintetizar el protoplasma celular, y al morir incrementa la concentración de nitrógeno reciclado durante el proceso, de esta manera se logra la conservación de nutrientes en el compost final, lo cual indica que este abono aporta más nutrientes a las plantas. (Ferrer et al., 1993).

Además, no se presentaron pérdidas de nitrógeno en forma de amoníaco, ya que las temperaturas no fueron demasiado elevadas ni los valores de pH se presentaron muy alcalinos, así como lo afirma Cayuela et al., (2006) que las pérdidas por volatilización de nitrógeno en forma de amoníaco son comunes cuando las temperaturas del compostaje son muy elevadas (mayores a 90°C) y los pH muy alcalinos en el rango de (7 a 9) y también otros autores expresan que estas pérdidas se pueden controlar al mantener la acidez en el medio Kulcu y Yadiz (2004).

En cuanto a los resultados arrojados para el nitrógeno, al momento de seleccionar el flujo más conveniente para el proceso de compostaje por el mayor contenido de nitrógeno se está ratificando los cálculos realizados por Acosta (2010), que el compost que presenta mejor resultados es el realizado con 5 LPM, ya que el investigador concluye que este es el caudal óptimo de suministro de aire para garantizar una concentración de oxígeno de 0,12mg.l-1 que es la cantidad promedio que los microorganismos consumen durante el proceso de fermentación.

Por otra parte, Berradre et al., (2009) obtuvo valores de nitrógeno de 2,58; 3,34; 2,74 y 3,26 para flujos de aireación de 30,50,80 y 140 LPM, en compost de uva, para una aireación de dos horas diarias estos valores fueron considerados adecuados para un abono de buena calidad.

Zmora et al., (2007) indican un 2,72% de N en compostaje realizado principalmente con orujo de uvas. Inbar et al., (1991), obtuvieron valores del contenido de nitrógeno en compostaje de desechos de uva mediante el método de corridas de aire (Windrow), de 3,4% al principio y del 4,2% al final de proceso. Por lo que se puede establecer que el abono en el presente estudio posee propiedades fisicoquímicas adecuadas para el cultivo.

Tabla 4. Contenido de Carbono del abono orgánico.

| Parámetro | Tratamientos | | | | | | | | |
|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| | Comp 0LPM | Comp 3LPM | Comp 5LPM | Comp 8LPM | Comp 0LPM: T | Comp 3LPM: T | Comp 5LPM: T | Comp 8LPM: T | Comp T |
| % C | 38.52ab | 37.14ab | 35.56b | 41.88ab | 41.56ab | 40.87ab | 40.09ab | 43.24ab | 44.61a |

C: Carbono T: turba

El análisis de varianza detectó un efecto significativo ($p < .0, 05$) del factor tratamiento sobre el contenido de carbono. Al aplicar la prueba de medias para evaluar las diferencias entre los tratamientos se pudo observar que el tratamiento con mayor contenido de carbono es turba pura esto es debido a su naturaleza (alto contenido de carbono) y este tratamiento es estadísticamente diferente al compost 5LPM pero ambos son estadísticamente iguales al resto de las mezclas. El contenido de carbono al inicio del estudio fue de 50,00 % cambiando al final del proceso de compostaje a valores para los diferentes abonos que están dentro del rango de 35,57 % y 46,67 %, estos valores son similares a los que obtuvo Berradre et al., (2009) quien reportó el contenido de carbono al final del proceso de compostaje de desecho de uva, hasta valores comprendidos entre 40,56% y 47,29%, para los diferentes flujos de aire y tiempos de aireación establecidos. Así como también, Zmora et al., (2007) quienes señalan un contenido promedio de 42,2% para compostaje realizado principalmente de orujo de uvas. La disminución del contenido de C está asociado al proceso de degradación que sufre el carbono durante el compostaje; según Trois y Polster (2007) durante el compostaje una parte del carbono se degrada biológicamente produciendo CO₂ que se desprende y es usado por los microorganismos para su crecimiento.

Tabla 5. Relación Carbono / Nitrógeno del abono orgánico.

| Parámetro | Tratamientos | | | | | | | | |
|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------|
| | Comp 0LPM | Comp 3LPM | Comp 5LPM | Comp 8LPM | Comp 0LPM: T | Comp 3LPM: T | Comp 5LPM: T | Comp 8LPM: T | Comp T1 |
| C/N | 16.42c | 16.01c | 15.08c | 17.78c | 25.80b | 25.58b | 24.79b | 26.77b | 51.07a |

C/N: Relación carbono / nitrógeno T: turba

El análisis de varianza detectó un efecto significativo ($p < .0,05$) del factor tratamiento sobre la variable C/N, al aplicar la prueba de medias se observa que el tratamiento T que es 100% turba es diferente significativamente a el resto de los compost, además los tratamientos 5LPM: T, 8LPM: T, 3LPM: T, 0LPM: T, los cuales corresponden a combinación de turba con compost, entre ellos no hay diferencias significativas, presentando el mayor valor para el de 8L1:T1, Asimismo entre los compost puros tampoco se presentaron diferencias significativas, pero todos los compost puros son estadísticamente diferentes a los mezclados con turba. Estos resultados son debido al alto porcentaje de carbono presente en la turba y además al bajo contenido de nitrógeno que esta presente en la muestra al inicio del proceso. Por otra parte, como la relación C/N al inicio de la FES esta en el límite superior recomendado para el proceso, esto puede incidir en los resultados ya que contenido de nitrógeno es bajo, lo que puede generar una degradación incompleta de compuestos lignocelulósicos que por la falta de nitrógeno no terminan de degradarse, lo cual que afectan al crecimiento plantas debido a que impiden el transporte de nutrientes, lo que estaría indicando que el sustrato no alcanzó una estabilización, lo que pudiera ser el motivo de que las plantas con 100% compost puros se murieran. Así como lo indica Borner (1957), durante la descomposición orgánica de sustancias con alto contenido de lignina, sustancias fitotóxicas incluyendo ácidos fenólicos tales como el p- camárico p – hidroxibenzóico puede acumularse e inhibir severamente la elongación de la raíces en especies sensibles

La relación C/N al inicio del proceso fue de 30:1, el cual es un valor que está en el límite superior para que se dé un compostaje eficiente, ya que la relación óptima inicial se ha establecido en el rango

de 20 % y 30% Martin y Gershuny (1992). Esta relación disminuyó al final de la biodegradación a valores comprendidos entre 13,52% y 19,77%, siendo el menor valor de 13,52 % para el abono de 5 LPM, esta disminución se da por la disminución del contenido de carbono y al incremento del contenido de nitrógeno durante el proceso, los valores se mantuvieron dentro del rango óptimo de 10% a 15% según Breidenback (1971). Un comportamiento similar se presentó en otros estudios entre los que están la investigación que realizó Berradre et al., (2009) con la relación C/N ya que reportaron valores iniciales de 23,02, disminuyendo al final del proceso hasta valores comprendidos entre 13,13 y 17,03, indicando que se debe al descenso del porcentaje de carbono y al incremento del porcentaje de nitrógeno a lo largo del proceso. Así como también, Inbar et al., (1991), obtuvieron una relación C/N de 25,8 al principio y de 19,9 al final para el compostaje de desechos de uva mediante el método de corridas de aire. Zmora et al., (2007) indican valores de promedios C/N iguales al 5,6 para abonos realizados con de orujo de uva como componente principal. Zaccheo y Genevini, (1993), obtuvieron una relación de C/N de 14,48 en el abono orgánico elaborado a base de basura municipal en condiciones aeróbicas.

Tabla 5. Conteo de microorganismos de los compost.

| Compost | Heterótrofos Mesófilos UFC/ml | Hongos y Levaduras UFC/ ml |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 0LPM | 2,7E+10 | 7E+05 |
| 3LPM | 6,67E+7 | 1E+06 |
| 5LPM | 4,1E+09 | 9E+05 |
| 8LPM | 9,79E+09 | 7E+05 |

UFC: Unidades formadoras de colonias

En la tabla 5, se muestran los valores para el conteo de heterótrofos mesófilos, hongos y levaduras al final del proceso, aquí se observa un descenso del conteo de UFC una vez finalizado el compostaje. Esta observación es común y puede ser causado por efectos de factores bióticos (actividad de protozoarios) y factores abióticos (irradiación de UV) Li et al., (2004).

Conclusiones

Los parámetros indicadores de un compostaje eficiente, pH, temperatura, relación carbono nitrógeno, humedad, bacterias, hongos y levaduras para el desecho de uva, se localizan dentro de límites adecuados para que el proceso de compostaje se realice de forma natural.

Durante el desarrollo del proceso de fermentación aeróbica, el contenido de humedad se mantuvo dentro de los límites adecuados para la transformación del sustrato. Asimismo, el pH cercano a la neutralidad alcanzado por el abono orgánico al final del proceso, para los distintos flujos de aire, demuestra que se ha llegado a la etapa de maduración del compost, lo que le confiere características adecuadas para ser usado como acondicionador de suelos para cultivos. Para las variables pH y Temperatura no se detectaron diferencias significativas entre los distintos flujos de aire utilizados para producir el compost.

Los parámetros fisicoquímicos del compost presentaron variaciones que están asociadas a la degradación aeróbica, y luego de realizar la comparación entre los distintos flujos de aire utilizados, el que presentó los valores óptimos fue el biorreactor de 5 LPM.

Bibliografía

1. Acosta, E. (2010) “Efecto de la transferencia de oxígeno en fermentación en estado sólido”. Tesis de grado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo. Venezuela.
2. Avilán, L.; Leal, F. y Batista, D. (1992) “Manual de fruticultura”. Editorial América CA. 2da Edición. Tomo II. Venezuela. P (1405-1469)
3. Bernal M.P., Saánchez-Monedero M.A., Paredes C., Roig A. (1998). Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 69, 175 – 189.
4. Berradre M., Mejias M., Ferrer I., Chandler C., Páez G., Mármol Z., Ramones E., Ferradez V. (2009) “Fermentación en estado sólido del desecho generado en la industria vinícola”. *Rev. Fac. Agron. LUZ*. Vol. 26. (398 – 422).
5. Berrena, R. (2006) “Compostaje de residuos sólidos orgánicos. Aplicación de técnicas respirométricas en el seguimiento del proceso”. Barcelona: Universidad Autónoma de Barcelona.
6. Bertran, E., X. Sort, M. Soliva, I. Trillas. (2004). Composting winery waste: sludges and grapes stalks. *Bioresour. Technol.* 95, 203-208
7. Borner, H. (1957) Die Abgabe Organischer Verbindungen aus Karyopsen, wurzeln, und ernterückständen von Roggen, Weizen und Gerste und ihre Bedeutung bei der gegenseitigen Beeinflussung der höheren Pflanzen. *Beitr. Biol. Pflanz.* 33, 33-83.
8. Botella, C., A. Díaz de Ory, I. Webb C. y Blandino, A. (2007). Xylanase and pectinase production by *Aspergillus awamori* on grape pomace by solid state fermentation. *Proc. Biochem.* 42, 98-101
9. Breidenback, A. W. (1971) composting of municipal solid waste in the United States U.S.. *Environment Protection Agency* 47.
10. Cáceres, R., X. Flotats y O. Marfa. (2006). Changes in the chemical and physicochemical properties of solid fraction of cattle slurry during composting using different aeration strategies. *Waste Manage.* 26, 1081-1091.
11. Cayuela M., M. Sánchez y A. Roig (2006) Evaluation of two different aeration systems for composting two-phase olive mill waste. *Processes Biochem* 41, 616 – 623.
12. Cegarra, J., Alburquerque, J., González, J., Tortosa, G., y Chaw, D., (2006). “Effects of the forced ventilation on composting of a solid olive-mill by-product (“alperujo”) managed by mechanical turning”. *Waste Management*, Vol. 26, Issue 12. (1377-1383).
13. Ferrer, J., G. Páez, E. Martínez, C. Chirinos, y Z. Mármol. (1997). Efecto del abono de bagazo de uva sobre la producción de materia seca en el cultivo de maíz (*Zea mays* L.). *Rev. Fac. Agron. (LUZ)*, 14, 55-65.
14. Ferrer, J., Mujica, D., y Páez, G. (1993). “Producción de un compostaje a partir de desechos de uva”. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*. Vol 16, N°3. (191 – 198).
15. Inbar, Y., Y. Chen y Y. Hadar. (1991). Carbon – 13 VPMAS NMR and FTIR Spectronic analysis of organic matter transformation during composting of solids wastes from wineries. *Rev. Soil Science*. 152, (4), 272-281.
16. Jiménez, I., y Villegas, J. (2008). “Evaluación del tratamiento de hidrólisis ácida del bagazo de uva”. Tesis de grado. Universidad Rafael Urdaneta.
17. Kulcu, R y O. Yadiz. (2004). Determination of aeration rate and kinetics of composting some agricul-

- tural wastes. *Bioresour Technol.* 93, 49-57
18. Li, L., C. Cunningham, V. Pas, J. Philp, D. Barry, P. Anderson. (2004). Field trial of a new aeration system for enhancing biodegradation in a biopile. *Waste Manage.* 24, 127-37
 19. López - Cuadrado, M.C., Masaguer A. (2006) "Sustratos para viveros: "Conocer sus propiedades ayuda a su correcta utilización". *Horticultura* , vol. extra. p 44- 50
 20. Martin, D.; Gershuny, G. (1992). *The rodale book of composting. Easy methods for every gardener. Second Edition.* Rodale Press. Pensnsylvania.
 21. Rau, J., G. Castro y K. Park. (1989) Conversion of cane bagasseto compost and its chemicals characteristics. *Rev. Biotechnol and Bioeng . Sysmp* (8), 24-6.
 22. Rick,C.M. (1978) The tomato.*Sci. Amer.*,239:67 – 76.
 23. Smidt, E. y Lechner, P. (2005). " Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. *Thermochim Acta.* 48, 22-28.
 24. Trois, C., I., Polster. (2007). Effective pine bark composting with the Dome Aeration Technology. *Waste Manage.* 27, 96-105.
 25. Vallini, G., Bianchin M.; Pera A. y De Bertoldi M. (1983). Composting agroindustrial byproducts. *Rev. Biocycle.* 24, 43-7
 26. Zaccheo, C. y P. Genevini. (1993). Nitrogen transformation in soil treated with N labelled or composted ryegrass. *Rev. Plant and Soil.* 42, (2), 193- 201.
 27. Zmora, S.; Hadar Y. y Chen Y. (2007). Physico- chemical properties of commercial compost varying in their source materials and country origin. *Soil Soil Biology & Bio.* 39, 1263- 276.

Incidencia de los residuos y contaminantes químicos en alimentos de origen animal y vegetal

Jean Carlos Belandria Briceño¹, Mary Andara¹, Juan Arias¹ y Adriana Urdaneta²

¹Laboratorio de Control de Productos de la Estación Local El Lago, Unidad Ejecutora del Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas (INIA). 4011.

²Departamento de Biología, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia (LUZ) Maracaibo, estado Zulia, Venezuela. Telf.-fax 58 261 7642324.

E-mail: jbelandria@inia.gob.ve, mandara.inia.zulia@gmail.com, jarias.inia.zulia@gmail.com, fuenmayor.adrianaurdaneta@gmail.com

Recibido: 15-12-2015 Aceptado: 07-06-2016

Resumen

De acuerdo con los organismos mundiales de referencia, los residuos y contaminantes químicos en alimentos de origen animal y vegetal son considerados como un factor de riesgo en la salud pública y como limitante en el desarrollo económico de cualquier país. Estas razones junto con el avance de metodologías analíticas cada vez más sensibles, han hecho que los requisitos de sanidad e inocuidad exigidos en los alimentos sean cada vez más estrictos, especialmente cuando el destino de los productos es la exportación. Las autoridades nacionales competentes en materia de inocuidad de los alimentos deben trabajar con los fabricantes de alimentos para garantizar que los niveles de contaminación con residuos químicos se reduzcan al mínimo; vigilar la presencia de sustancias químicas en los alimentos, y emprender las tareas de seguimiento que correspondan, según la magnitud del riesgo para la salud pública. La presente revisión, expone aspectos importantes relacionados con esta clase de residuos: los principales efectos potenciales que tienen sobre la salud humana, la evaluación del riesgo, los métodos más comunes con los cuales pueden ser detectados e importancia toxicológica y sanitaria.

Palabras Claves: Inocuidad de los alimentos, residuos, contaminantes químicos, toxicológica.

Incidence of chemical residues and contaminants in food of animal and vegetable origin

Abstract

According to worldwide reference organizations, residues and chemical contaminants in food of animal and vegetable origin are considered risk factors in public health and economic limit on any country. These reasons along with the advancement of increasingly sensitive analytical methods, have made the health and safety requirements demanded in food are increasingly stringent, especially when the destination of the products is exported. The competent national authorities on food safety should work with food manufacturers to ensure that the levels of contamination with chemical residues are minimized; monitor the presence of chemicals in food, and undertake corresponding follow-up tasks, according to the magnitude of the risk to public health. This review exposes several aspects related to residues and chemical contaminants: effects on human health, risk assessment, analytical methods for detect them, and their toxicological and health importance.

Keywords: Food safety, residues, chemical contaminants, toxicological.

Introducción

La contaminación de los alimentos por sustancias químicas es un problema de salud pública de gran preocupación a escala mundial. El motivo puede ser consecuencia de la contaminación ambiental que puede alcanzar a las cadenas alimentarias a través del aire, agua y suelo, como ocurre en el caso de metales, bifenilos policlorados (PCBs), dioxinas, entre otros [1].

Hoy día, el uso indiscriminado de diversos compuestos orgánicos, tales como plaguicidas y otros productos agroquímicos, ha generado como consecuencia niveles residuales nocivos en los alimentos destinados para el consumo humano. Además de otros contaminantes orgánicos, como micotoxinas y compuestos asociados a la contaminación ambiental, así mismo, sustancias que en el procesado, conservación y/o envasado pueden encontrarse en los alimentos [1]. Para controlar y garantizar la seguridad alimentaria, es necesario, mejorar las políticas sanitarias y los programas de inocuidad para los alimentos de origen vegetal y animal, para proteger la salud pública y fortalecer la admisibilidad de los productos en el mercado nacional.

En la actualidad, la comunidad científica está haciendo grandes esfuerzos con el fin de desarrollar métodos para la determinación de residuos y contaminantes orgánicos, que sean fiables y con un amplio ámbito de aplicación. Para ello, se han utilizado diferentes métodos analíticos para detectar y cuantificar el contenido de residuos presentes en los alimentos. Entre los que se encuentran 1) métodos de cribado (screening), que permiten detectar rápidamente la presencia de uno o más compuestos, 2) métodos cuantitativos, que proporcionan información precisa sobre la cantidad de analito que está presente en las muestras, 3) métodos confirmatorios, que permiten confirmar la identidad del compuesto detectado y 4) métodos de elucidación, que permiten descubrir la identidad de un compuesto sospechoso o desconocido [1, 2].

Clasificación de los Contaminantes y Residuos en los Alimentos

Existe cierta confusión entre lo que son los contaminantes y los residuos, por lo que conviene diferenciarlos. Un contaminante es toda sustancia que como consecuencia de las actividades humanas, llega al medio ambiente de forma directa e indirecta, lo cual puede afectar la salud del hombre, su bienestar y los recursos biológicos terrestres. En cambio, el residuo es cualquier producto extraño (xenobiótico) que por alguna circunstancia llega in vivo al organismo animal o vegetal y permaneciendo en sus tejidos forma parte de los alimentos que ellos derivan, constituyendo un riesgo para la salud [3].

Los contaminantes cuyos residuos pueden encontrarse en los alimentos, atendiendo a su naturaleza biológica o inerte, se dividen en:

1. Contaminantes biológicos o bióticos: microorganismos, toxinas microbianas, zooparásitos, excretas y restos de insectos, aves y roedores.
2. Contaminantes químicos o abióticos:
 - a. Residuos de pesticidas utilizados en la producción y manipulación de alimentos.
 - b. Colorantes, conservantes y otros aditivos añadidos a los alimentos.
 - c. Sustancias químicas que se incorporan a los alimentos: aflatoxinas, policlorobifenilos (PBCs), metales pesados (mercurio, plomo, manganeso, entre otros), nitratos y compuestos orgánicos persistentes (COPs), radionucleidos, entre otros.
 - d. Residuos de sustancias prohibidas y compuestos de uso veterinario (Tabla 1).

Tabla 1. Principales contaminantes en los alimentos

| Grupo de Contaminantes | Contaminantes | Alimentos |
|-------------------------------|--|--|
| Organoclorados | Aldrín, dieldrin, Complejo DDT, endosulfan, endosulfan sulfato, endrín, hexaclorociclohexano, hexaclorobenceno, heptachlor, heptachlor epoxido polichlorobifenilos | Leche entera, mantequilla, grasas y aceites animales, cereales*, leche humana |
| Metales Pesados | Plomo | Leche, carne fresca enlatada, riñones, cereales, frutas en conserva, condimentos, zumo de frutas, alimentos de bebés, refrescos, vino, agua envasada |
| | Cadmio | Riñones, moluscos, crustáceos, cereales |
| | Mercurio | Pescado, productos del mar |
| Micotoxinas | Aflatoxinas | Leche, productos lácteos, huevos, maíz, cereales, cacahuets, almendras, nueces, especias y condimentos, higos secos, en el total de la dieta |
| | Ocratoxina A | Trigo, cereales, carne de cerdo |
| | Patulin | Manzana, zumo de manzana, Otros tipos de manzana y sus frutas |
| | Fumonisinias | Maíz |
| Organofosforados | Diazinon, fenitrothion, malathion, parathion, metil parathion, metil pirimiphos, chlorpyrifos | Cereales, vegetales, frutas, agua potable |
| Carbamatos | Dithiocarbamatos | Cereales, vegetales, frutas, potable |
| Radionucleidos | Radionucleidos (Cs-137, Sr-90, I-131, Pu-239) | Cereales, vegetales, leche, agua potable |
| Nitratos | Nitratos/nitritos | Vegetales, agua potable |

*(Ortega y col., 2002) [4]

Contaminantes biológicos

Se llaman contaminantes biológicos o bióticos a aquellos que son causantes de las alteraciones producidas en la salud humana o animal. Entre las alteraciones se debe destacar las infecciones o enfermedades infecciosas producidas por bacterias o virus, las intoxicaciones producidas por sustancias venenosas presentes, tanto en contaminantes biológicos como químicos y las toxi-infecciones, donde se producen síntomas de infección combinada con intoxicación.

En el caso de las intoxicaciones por productos químicos, se debe tener en cuenta que algunas se producen a largo plazo, ya que el consumidor las ingiere en cantidades muy pequeñas, pero regularmente a lo largo de meses o años, por lo que las alteraciones en la salud son muy difíciles de evaluar [3].

Contaminantes Químicos

a) Contaminantes agrícolas

Dentro de los contaminantes químicos o abióticos se destacan los plaguicidas, que son amplia-

mente utilizados en la agricultura moderna. Estos contaminantes son sustancias que sirven para combatir los parásitos de los cultivos, del ganado, de los animales domésticos y del hombre y su ambiente [5].

A pesar de que cada vez existen regulaciones más restrictivas, en muchos casos todavía se siguen empleando los plaguicidas de forma inadecuada, aplicando dosis mayores a las necesarias, empleando sustancias que no siempre son las idóneas, e incluso utilizando formas de aplicación incorrectas [1]. Por ello, es necesario controlar de forma rigurosa la presencia de este tipo de sustancias en el medio ambiente, con especial énfasis en las aguas, por la importancia que tienen en nuestra calidad de vida.

El riesgo que suponen los plaguicidas para el medio ambiente implica la destrucción de determinados seres vivos, alterando las cadenas tróficas y provocando desequilibrios biológicos, que en algunos casos suponen aparición de nuevas plagas o intensificación de las existentes por eliminación de sus enemigos naturales, lo que supondría nuevas aplicaciones químicas para controlar las nuevas plagas [1]. Además, producen la contaminación química del medio (aire, suelo, agua) con sustancias potencialmente peligrosas.

b) Contaminantes causados por el tratamiento al ganado

En la producción animal se utilizan sustancias con el fin de aliviar, curar, diagnosticar o evitar enfermedades, como son los compuestos antibacterianos, que comprenden además de los antibióticos, una gran variedad de compuestos farmacológicamente activos, cuya eliminación es más lenta al prolongarse su efecto terapéutico [2].

Es muy importante que cuando éstos se utilicen, se realice un uso controlado y que se respete el período de supresión, considerado como el tiempo que tardan estos compuestos en desaparecer del organismo animal, previo a su sacrificio. Los residuos de sustancias prohibidas para el tratamiento al ganado y otros tipos de contaminantes se controlan a través del Plan de Vigilancia (monitoreo de residuos) en los animales vivos y sus productos [1, 2, 6]. Entre los residuos y contaminantes se encuentran:

1. Sustancias con efecto anabolizante y sustancias no autorizadas: estilbenos, derivados y sus sales, agentes antitiroideos, esteroides, β -agonistas, etc.

2. Sustancias antibacterianas y otros medicamentos veterinarios: sulfonamidas, tetraciclinas, quinolonas, antihelmínticos, anticoccidianos (nitroimidazoles), carbamatos y piretroides, tranquilizantes, antiinflamatorios no esteroideos (AINES), otras sustancias que ejerzan una actividad farmacológica [1, 2, 7].

3. Otras sustancias y contaminantes medioambientales: Compuestos organoclorados (PCB), compuestos organofosforados, elementos químicos, micotoxinas, colorantes, entre otros.

Estos compuestos pueden llegar en forma de residuo al consumidor y producir efectos tóxicos o secundarios como: alergias (desde dermatitis por contacto y otras reacciones en la piel hasta shock anafiláctico), resistencias bacterianas, afecciones tiroideas, metabólicas, nerviosas y cardiovasculares, carcinogénesis y teratogénesis [8, 9].

Evaluación del riesgo

El riesgo que implica el consumo de contaminantes presentes en alimentos, entre ellos los residuos de medicamentos veterinarios, debe ser valorado y de esta manera evitar, a través de reglamentaciones, el consumo de dosis tóxicas de sustancias adversas a la salud [10, 11]. Este proceso conocido como evaluación del riesgo consta de cuatro componentes que son: 1) identificación del peligro, en el que se determina si una sustancia genera efectos adversos; 2) evaluación de la curva dosis-respuesta, donde se cuantifica esta relación; 3) estimación de la exposición, en la que se reconocen niveles de exposición potencialmente nocivos; y 4) caracterización del riesgo, que estudia toda la información recopilada en las etapas anteriores y genera recomendaciones para manejar el riesgo (19). A través de la información generada en estas etapas puede determinarse la ingesta diaria admisible (IDA) que se usa para calcular los límites máximos de residuos (LMR) de los contaminantes [2, 11].

Identificar los límites máximos de exposición es posible si se trata de compuestos no carcinogénicos para los que se consideran curvas dosis-respuesta con umbral y por lo tanto, existen dosis mínimas a las cuales la sustancia no genera efectos adversos. Para el caso de contaminantes genotóxicos y carcinógenos, para los que se consideran curvas dosis-respuesta sin umbral, la evaluación del riesgo es más compleja ya que se asume que al consumir dosis mínimas se generan alteraciones inductoras de cáncer [12, 13].

Importancia Sanitaria y Toxicológica

El riesgo que ocasionan los contaminantes y sus productos de metabolización o de degradación, pueden tener efectos nocivos para los consumidores de productos vegetales, además de presentar riesgos para el medio ambiente y afectar indirectamente al hombre [10]. Es por ello, que la exposición a estos productos y la ingestión a través de alimentos que los contienen conlleva riesgos para la salud, siendo de especial relevancia el aumento de cánceres, alergias, enfermedades crónicas inexplicables como efectos sobre la fertilidad, defectos del nacimiento, deterioro del sistema inmunológico y lesiones cerebrales [1, 10].

La toxicidad de los contaminantes se clasifica en tres categorías toxicológicas: nocivos, tóxicos y muy tóxicos. En algunos casos pueden tener otros efectos peligrosos (corrosivos, inflamables, combustibles, explosivos) [1]. Estas clasificaciones son útiles para una adecuada tipificación y conocimiento de la peligrosidad de un determinado compuesto, aunque en realidad debido a los diversos mecanismos de actuación y acciones secundarias de cada contaminante, existe más variedad.

En definitiva los contaminantes presentes en los alimentos tienen una dimensión toxicológica compleja e incluso más que los productos aislados, por las posibles interacciones con los propios nutrientes u otros constituyentes, siendo fundamental no sólo que estos contaminantes se identifiquen, sino que se establezcan las propiedades toxicológicas de cada uno de ellos y de la mezcla de todos, pues en la mayoría de los casos existen fenómenos de sinergia aditiva, potenciación y/o antagonismo.

Metodologías para determinar residuos de fármacos

Al igual que las metodologías de detección para cualquier tipo de sustancia, el análisis de residuos y contaminantes en alimentos de origen animal y vegetal demanda costos, tiempo, equipos, reactivos y personal entrenado. Las técnicas destinadas a tal fin deben ser de fácil manipulación, económicas y con las cuales se obtengan resultados en poco tiempo; además deben ser reproducibles, sensibles y específicas [2, 14]. Otro aspecto que se debe tener en cuenta es la preparación de las muestras, en especial las correspondientes a los alimentos sólidos, ya que son pocos los kits comerciales existentes que están diseñados para este tipo de muestras. Por lo tanto, se hace necesario utilizar técnicas de extracción adecuadas que puedan asegurar mayor sensibilidad durante el análisis [15].

De las diferentes técnicas disponibles para la detección de residuos de medicamentos veterinarios en alimentos de origen animal, las más usadas son las técnicas inmunológicas, cromatográficas y microbiológicas [14, 15, 16]. Las técnicas inmunológicas más utilizadas son ELISA, radioinmunoensayo (RIA) y biosensores [16]. Los principales métodos cromatográficos que se emplean son cromatografía de gases y cromatografía líquida, ambas acopladas a espectroscopía de masas [1, 17].

Chrusch, en Canadá, Xu Cl, en China, Blasco, en España, y Giannetti en Italia, estudiaron la cromatografía líquida y la espectrometría de masas como métodos efectivos en la determinación de por lo menos 29 residuos en tejidos de animales de sustancias o medicamentos administrados. Estos métodos son reconocidos como precisos y selectivos [18, 19, 20].

Las técnicas microbiológicas *in vitro*, particularmente aplicadas a residuos de antibióticos, son primordialmente la incubación de organismos anaerobios provenientes de heces, la determinación en cultivos bacterianos de la concentración mínima inhibitoria y la simulación de modelos intestinales [16, 21].

Conclusiones

Fortalecer la implementación de las Buenas Prácticas Agrícolas (BPA), para minimizar el riesgo en la producción primaria.

Se deberá reducir la necesidad de utilizar estos contaminantes o residuos orgánicos, mediante el mejoramiento de las prácticas de higiene y del control de enfermedades, siendo necesario establecer un compromiso por parte de los agrónomos y los productores para el uso prudente de los plaguicidas para el control de plagas, lo cual de no ser así podría causar daños al consumidor final.

Referencias bibliográficas

1. García A. Análisis de residuos de contaminantes orgánicos en alimentos por técnicas cromatográficas. Tesis Doctoral. (2008), 3-10.
2. Lozano M., y Arias D. Residuos de fármacos en alimentos de origen animal: panorama actual en Colombia. *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias*, Vol. 21, N° 1, (2008), 1-8.
3. <http://www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/387/408> fuente: Sáenz, B. Residuos y Contaminantes en Alimentos. pp. 125-150.
4. Ortega J., Ferrís J., Ortíz A., López J., Cánovas A., Garcia J., Aliaga J., Alcón J., Beseler B., Andreu E., Molini N. y Navarro I. Contaminantes medio-ambientales en la alimentación. (2002), 69-76.
5. Coscolla R. y Coscolla C. Cómo disminuir o eliminar los residuos de plaguicidas en frutas, hortalizas y alimentos transformados, Ed. Phytoma, (2006), pp 71-111.
6. Programa de control de fármacos. Manual de procedimientos Sección 1. Departamento de Sanidad Pesquera Chile. FAR/MP/Noviembre 2004.
7. Ferraz B., Wanderley A. y Sípoli, M. Resíduos e contaminantes químicos em alimentos de origem animal no Brasil: histórico, legislação e atuação da vigilância sanitária e demais sistemas regulatórios. *Ciência e Saúde Coletiva*, Vol. 14, N° 6, (2009), 2091-2106
8. Rizzato J., Rath S., Da Silva F. y Reyes, F. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. *Quim. Nova*, Vol. 31, N° 5, (2008), 1190-1198.
9. Molero, G.; Pérez, M.; Sánchez, A.; Mavarez, M.; Ascanio, E. y Oviedo, M. Residuos de enrofloxacin en tejido hepático muscular de pollos beneficiados en el Municipio San Francisco del estado Zulia, Venezuela. *Revista Científica FCV-LUZ*. Vol. XVI, N° 6, (2006), 629-633.
10. Dangond J. y Guerrero J. Metodología para la determinación de residuos de fungicidas benzimidazólicos en fresa y lechuga por HPLC-DAD. *Revista Colombiana de Química*, Vol. 35, N° 1, (2006), 67-79.
11. Faustman E. y Ommen G. Risk assessment. In: Klaasen C (editor). *Casarett and Doull's Toxicology: the basic science of poisons*. 6th ed. New York: McGraw Hill; 2001. p107-27.
12. Red Internacional de Autoridades en materia de Inocuidad de los Alimentos (INFOSAN). Vigilancia de productos químicos en los alimentos. Nota informativa de INFOSAN N° 1, (2009), 1-5.
13. Barlow S., Renwick A., Kleiner J., Bridges J. y Busk, J. Risk assessment of substances that are both genotoxic and carcinogenic. Report of an International Conference organized by EFSA and WHO with support of ILSI Europe. *Food Chem. Toxicol.* Vol. 44, (2006), 1636-50.
14. Toldrá F. y Reig M. Methods for rapid detection of chemical and veterinary drug residues in animal

- foods. *Trends Food Sci Technol*. Vol. 17, (2006), 482-489.
15. Stolker A. y Brinkman U. Analytical strategies for residue analysis of veterinary drugs and growth-promoting agents in food-producing animals. A review. *J. Chromatogr. A*. Vol. 1067, (2005), 15-53.
 16. Reig, M. Desarrollo de métodos rápidos de detección de residuos medicamentosos en animales de granja. Tesis Doctoral Instituto de agroquímica y Tecnología de alimentos (IATA). 2010, Valencia, España.
 17. Fajardo A., Mendez F., y Molina L. Residuos de fármacos anabolizantes en carnes destinadas al consumo humano. *Universitas Scientiarum*. Vol. 16 N° 1, (2011), 77-91.
 18. Chrusch J, Lee S, Fedeniuk R y Boison J. Determination of the performance characteristics of a new multiresidue method for non-steroidal anti-inflammatory drugs, corticosteroids and anabolic steroids in food animal tissues. *Food additives & contaminants Part A Chemical Analysis, control, exposure & risk assessment*. Vol. 25, N° 12, (2008), 1482-1496.
 19. Xu L., Chu G., Peng F., Jin Y. y Wang Y. Development of a faster determination of 10 anabolic steroids residues in animal muscle tissues by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. of pharmaceutical and biomedical analysis* Vol. 41, N° 2, (2006), 616-621.
 20. Blasco C, Van-Poucke C, Van-Peteghem C. Analysis of meat samples for anabolic steroids residues by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. Annual*. Vol. 1154, N° 1-2, (2007), 230-239.
 21. Cerniglia C. y Kotarski S. Approaches in the safety evaluations of veterinary antimicrobial agents in food to determine the effects on the human intestinal microflora. *J. Vet. Pharmacol. Therap*. Vol. 28, (2005), 3-20.

Perfil de aminoácidos en dietas formuladas para la alimentación de peces, utilizando residuos del procesamiento industrial de crustáceos

¹Mary Andara, ¹Juan Arias, ¹Jean Belandría, ²Jhanna Brieva y ¹ Willy Gómez.

¹ Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas. Estación Local el Lago. Laboratorio Control de Productos.

² Universidad Rafael Urdaneta. Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería.

E-mail: mandara.inia.zulia@gmail.com, jarias.inia.zulia@gmail.com, jbelandria.inia.zulia@gmail.com, jhanna1980@hotmail.com, wgozmez.inia.zulia@gmail.com

Recibido: 15-12-2015

Aceptado: 07-06-2016

Resumen

En la actualidad cerca de 300 especies de peces son cultivadas en el mundo para consumo humano; la mayor parte criados con dietas artificiales formuladas para atender de la forma más precisa y eficiente sus particulares exigencias de nutrientes. El presente estudio se realizó con el objetivo de determinar el perfil de aminoácidos de tres dietas alternativas en la alimentación de peces, utilizando como fuente proteica los residuos de crustáceos. Las dietas se formularon con un porcentaje teórico de proteína bruta (PB) de 30%. Los resultados muestran que el perfil de aminoácidos establecido en las dietas formuladas es una fuente de aminoácidos esenciales, los mayores niveles observados son histidina, triptófano y metionina. Para mejorar el valor nutritivo de una dieta formulada a base de residuos de crustáceos se deben incorporar otros ingredientes proteicos para cubrir los requerimientos de aminoácidos esenciales en el crecimiento de los peces de cultivo.

Palabras clave: dietas formuladas, residuos, perfil de aminoácidos, peces.

Amino acid profile formulated diets for fish feed, using industrial waste processing crustaceans.

Abstract

In actuality about 300 species of fish are grown in the world for human consumption; most raised on artificial diets formulated to meet the more accurate and efficient nutrient requirements of their particular form. The current study was carried out with the purpose of determine the amino acid profile of three alternative diets in the feeding of fish, using waste as a protein source crustaceans. Diets were formulated with a theoretical percentage of crude protein (CP) of 30%. Research shows that the amino acids profile established in diets formulated demonstrated that it is a source of essential amino acids, higher levels achieved are histidine, triptophane y metionine. To improve the nutritional value of a diet formulated from crustaceans waste should incorporate other protein ingredients to meet the requirements of essential amino acids in the growth of farmed fish.

Keywords: diets formulated, waste, amino acid profile, fish.

Introducción

Los organismos acuáticos como peces y crustáceos tienen altos requerimientos de proteína, consecuentemente para su alimentación se utilizan alimentos ricos en ese nutriente. La harina de pescado se ha utilizado tradicionalmente como el principal recurso, sin embargo, su alto costo y el incremento en la demanda de la creciente acuicultura, así como en la alimentación de organismos terrestres cultivados, han hecho que se dediquen esfuerzos para buscar fuentes alternas de proteína animal que sustituyan a la harina de pescado parcial o totalmente en la alimentación acuícola [1].

En Venezuela, la explotación e industrialización de los crustáceos (camarones y cangrejos), provenientes de las capturas artesanales y cosechas de cultivo de camarones, producen una importante cantidad de residuos que al ser aprovechados pueden constituir una excelente materia prima para la obtención de subproductos de gran interés a nivel industrial, estos contienen componentes extraordinariamente valiosos de naturaleza orgánica y de composición química definida tales como proteínas, carbohidratos y grasas, que pueden ser utilizados en la alimentación animal [2,3].

Las grandes cantidades de estos residuos unidos a su lenta capacidad de degradación, ha estimulado una gran actividad por los investigadores centrada en la determinación de los posibles usos de estas sustancias con una doble afinidad, por un lado la búsqueda de una explotación económicamente beneficiosa y por otro lado, la reducción del impacto ambiental [2].

En este sentido, la transformación de los residuos sólidos generan subproductos como harinas de cangrejo y camarón que pueden ser empleados como materia prima para la alimentación animal, especialmente de especies acuáticas ya que están enriquecidas con un alto contenido de proteínas y minerales, las cuales son atractivas a la hora de la formulación de dietas [2,3].

En nutrición acuícola, se utilizan variados ingredientes, tales como: harina de pescado, aceite de pescado, leguminosas, afrechillo de trigo y otros para la formulación de los alimentos balanceados; el valor nutricional de estos insumos depende de su composición en carbohidratos, grasas, vitaminas, minerales y de un nutriente muy importante, la proteína [4,5].

Es bien conocido, que la calidad proteica de un alimento está determinada fundamentalmente por el tipo y cantidad de aminoácidos que la forman. Los aminoácidos se clasifican en dos grupos, los esenciales (AAE) que son aquellos que no son capaces de ser sintetizados por el organismo y que deben ser aportados por la alimentación. Y los no esenciales (AANE) los cuales pueden ser sintetizados en el organismo a partir, de una fuente de carbono adecuado y de los grupos amino proveniente de otros aminoácidos y de compuestos simples, como el citrato de amonio por lo que no necesitan ser suministrado en la dieta [6,7].

En términos generales, en la formulación de dietas para peces es necesario que se tomen en cuenta los requerimientos cuantitativos de cada uno de los aminoácidos esenciales (AAE) [7,8]. Así mismo, es fundamental que todos los aminoácidos estén disponibles en cantidades y proporciones requeridas por el animal [8,9]. Ellos no solo son importantes como unidades para la formación de proteínas, sino que contribuyen directamente al sabor de los alimentos [2] y son precursores de los componentes aromáticos y las sustancias coloreadas que se forman mediante las reacciones térmicas y/o enzimáticas que ocurren durante la obtención, preparación y almacenamiento de los productos alimenticios [2,3].

En el presente trabajo se evaluaron los perfiles de aminoácidos de tres dietas para la alimentación de peces, elaboradas utilizando como fuente proteica los residuos sólidos generados del procesamiento industrial de crustáceos. Para ello, se transformaron los residuos en harinas de cangrejo y camarón, se formularon tres dietas y se caracterizaron nutricionalmente (perfil de aminoácidos), para observar el aprovechamiento que puede tener estos subproductos en la alimentación de especies acuáticas.

Materiales y Métodos.

Obtención de la materia prima

Para la obtención de la materia prima, se utilizaron dos plantas procesadoras de crustáceos donde se recolectaron los residuos, ambas plantas se encuentran ubicadas en el Municipio San Francisco del Estado Zulia, una correspondiente a camarón y la otra de cangrejo.

Una vez concluidos los procesos, se procedió a la toma de muestra de los diferentes tipos de residuos sólidos (abdomen de cangrejo y cabeza de camarón). Los residuos fueron trasladados en bolsas plásticas y transportadas en cavas con hielo para su conservación hasta el Laboratorio Control de productos del INIA, Estación Local el Lago.

Elaboración de las harinas de crustáceos

Los residuos se pesaron y se distribuyeron uniformemente en bandejas donde se colocaron en estufas para ser sometidos al proceso de secado a una temperatura entre 60 a 70 °C por período de 24 a 72 horas dependiendo del tipo de residuo. Una vez secadas las muestras se pesaron nuevamente para medir el rendimiento y conocer la cantidad de producto obtenido. Luego, se procedió a la molienda, utilizando un molino manual hasta la obtención de harinas, posteriormente se pasaron a través de un tamiz de 0,18 µm y se almacenaron a temperaturas entre 1 a 4 °C.

Formulación de las dietas

La formulación de las dietas se realizó con el programa SOLVER utilizando la hoja de cálculo de la WUFFDA versión 1 [10].

Preparación de la dietas

Las dietas experimentales fueron preparadas utilizando residuos de cabezas de camarón (Dieta A), abdomen de cangrejo (Dieta B) y una mezcla de ambas (Dieta C), con una composición final de 30% de proteína cruda, y utilizando harina de maíz y harina de yuca. Estas dietas se constituyeron por aceite vegetal, sal, vitaminas y minerales (Tabla 1).

La elaboración de las dietas se llevo a cabo, mezclando los ingredientes, previamente humedecidas con 30% de agua en un molino de carne, con un disco de orificios de 3mm. Los pellets fueron secados en una estufa a 60°C durante 24-48 horas, hasta alcanzar una humedad de 10% en el alimento.

Análisis Proximal

Los análisis de cada dieta experimental se realizo de acuerdo a la metodologías: proteína (N x 6,25) por el método Kjeldahl (AOAC, 1990). El análisis de Fibra cruda y cenizas se realizo según Covenin. Para la determinación de lípidos (grasa cruda) se empleo la metodología propuesta por Randall, 1972 [11,12].

La energía contenida, en cada dieta experimental, fue determinada como energía digestible calculada (ED Kcal/g) según los valores reportados por Pezzato y col., 2001, para carbohidratos, lípidos y proteínas, siendo respectivamente 3 Kcal/g, 8 Kcal/g, y 4.25 Kcal/g [13].

Tabla 1. Composición de las dietas formuladas, para la alimentación de peces.

| Ingrediente (%) | Dieta | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| | A | B | C |
| Residuo de Camarón | 59 | --- | 35 |
| Residuo de Cangrejo | -- | 70 | 35 |
| Harina de Maíz | 28 | 16 | 15 |
| Harina de yuca | 8 | 10 | 10 |
| Aceite de Soya | 1 | 1 | 1 |
| Premixvit/min ¹ | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| CMC ² | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Composición proximal | | | |
| Proteína % | 32 | 28,81 | 32,08 |
| Grasa % | 1,96 | 2,17 | 2,33 |
| Energía ³ (Kcal/g). | 3,013 | 3,012 | 2,994 |

1Premezcla de vitaminas y minerales. 2Carboximetil celulosa. 3Energía Calculada (Kcal/100 g)

Determinación del perfil de aminoácidos

Para el análisis del contenido de aminoácidos se utilizó un sistema de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC, siglas en inglés), marca Agilent modelo 1100, equipado con un desgasificador de solvente en línea (G-1322A serial JP0324400), una bomba cuaternaria (G-1311A serial DE03010736), un auto inyector con un loop de inyección de 20 µL (G1313A serial DE03012753 marca Rheodyne, USA), un compartimiento de columna con horno incorporado (G1316A serial DE03016415) y un detector de fluorescencia (G1321A serial DE043002775), controlado a través del sistema Chemstation suministrado por Agilent Technology, para el procesamiento de los datos cromatográficos.

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. Los solventes empleados para la preparación de las fases móviles son grado HPLC.

Las soluciones estándar de aminoácidos (ácido aspártico (Asp), ácido glutámico (Glu), serina (Ser), histidina (His), glicina (Gli), alanina (Ala), arginina (Arg), tirosina (Tir), valina (Val), metionina (Met), triptófano (Tript), fenilalanina (Fen), isoleucina (Isol) y lisina (Lis) se disolvieron y diluyeron en 0,1 N de ácido clorhídrico (HCl) para obtener diferentes concentraciones para la elaboración de las curvas de calibración. La cuantificación se obtuvo por el método de estándar interno utilizando norvalina a una concentración de 0,05 pmol/µL.

La aplicación del estándar interno se empleó en la misma proporción tanto a las muestras antes del proceso de hidrólisis como a las soluciones estándar. Todas las muestras y patrones se analizaron por triplicado.

Para el análisis, las muestras se hidrolizaron tomando 100 mg del alimento, adicionando 10 mL de ácido clorhídrico (HCl) 6 N por período de 22 horas en reflujo a 110 °C. Seguidamente, se ajustó el pH 2,2 con el buffer de citrato de 0,02 N. Luego, se aforó a 100 mL con el mismo buffer. Se tomó una alícuota de 10 mL donde se filtró a través de un filtro millipore de 0,45 µm. Los aminoácidos liberados con excepción de la metionina y triptófano son derivatizados y analizados por HPLC con el detector de fluorescencia con excitación a 340 nm y emisión a 450 nm y a los 14,5 min a 266 nm y 305 nm, respectivamente [2].

Con los datos de los valores del perfil de aminoácidos de las dietas analizadas por HPLC y del valor de referencia, fue calculado el score químico (SQ): $SQ=100 \times AAED/AEER$ donde se relaciona el contenido de aminoácidos esenciales de la dieta (AAED) y el contenido de aminoácidos esenciales requeridos (AEER) para juveniles de *P. mesopotamicus* utilizado como valores de referencia [14].

Resultados y Discusión

En la tabla 2 se puede observar el perfil de aminoácidos de las dietas elaboradas a base de residuos de crustáceos; Dieta A (Residuos de Camarón), Dieta B (Residuos de Cangrejo) y Dieta C (Residuos de camarón y cangrejo 50:50). Los valores se encontraron comprendidos entre 0,10 % ± 0,0006 (Triptófano) en la dieta C y 4,20 % ± 0,007 (Treonina) en la dieta A.

Otros de los aminoácidos en mayor proporción fueron la Serina (2,67 % ± 0,124 en la dieta A y 2,67 % ± 0,268, dieta C), y la Lisina (2,57 % ± 0,014) en la dieta A.

Tabla 2.- Perfil de Aminoácidos en las dietas formuladas.

| Aminoácidos | Dieta A | Dieta B | Dieta C |
|------------------|---------------|---------------|---------------|
| | % en la Dieta | % en la Dieta | % en la Dieta |
| Ac. Aspártico | 1,02 ± 0,007 | 1,01 ± 0,006 | 1,02 ± 0,0001 |
| Ac. Glutámico | --- | --- | --- |
| Serina | 2,67 ± 0,124 | 1,57 ± 0,045 | 2,67 ± 0,268 |
| Histidina | 1,50 ± 0,027 | 1,45 ± 0,010 | 1,85 ± 0,020 |
| Glicina | 0,20 ± 0,005 | 0,18 ± 0,001 | 0,24 ± 0,0004 |
| Treonina | 4,20 ± 0,007 | 3,79 ± 0,033 | 4,15 ± 0,003 |
| Alanina | 0,55 ± 0,006 | 0,52 ± 0,001 | 0,64 ± 0,006 |
| Arginina | 0,92 ± 0,014 | 0,92 ± 0,006 | 1,10 ± 0,014 |
| Tirosina | 2,30 ± 0,027 | 1,64 ± 0,001 | 2,26 ± 0,020 |
| Valina | 0,56 ± 0,006 | 0,43 ± 0,0005 | 0,59 ± 0,0002 |
| Metionina | 1,31 ± 0,009 | 0,37 ± 0,001 | 1,41 ± 0,0121 |
| Triptófano | 0,11 ± 0,0005 | 1,39 ± 0,002 | 0,10 ± 0,0006 |
| Cistina-Cisteína | --- | --- | --- |
| Fenilalanina | 0,98 ± 0,008 | 0,74 ± 0,0009 | 1,04 ± 0,0010 |
| Isoleucina | 0,79 ± 0,002 | 0,65 ± 0,004 | 0,87 ± 0,0006 |
| Leucina | 1,32 ± 0,0001 | 1,03 ± 0,003 | 1,33 ± 0,0062 |
| Lisina | 2,57 ± 0,014 | 0,68 ± 0,025 | 1,06 ± 0,0071 |

En las figuras 1 y 2, se muestra la comparación de la separación cromatográfica de los derivados de aminoácidos para la dieta C y una solución estándar de la mezcla de aminoácidos.

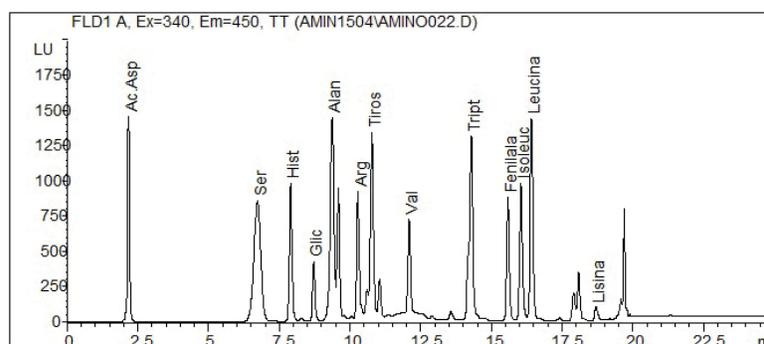


Fig. 1 Cromatograma del perfil de aminoácidos de la dieta C (a base de residuos de camarón y cangrejo 50:50).

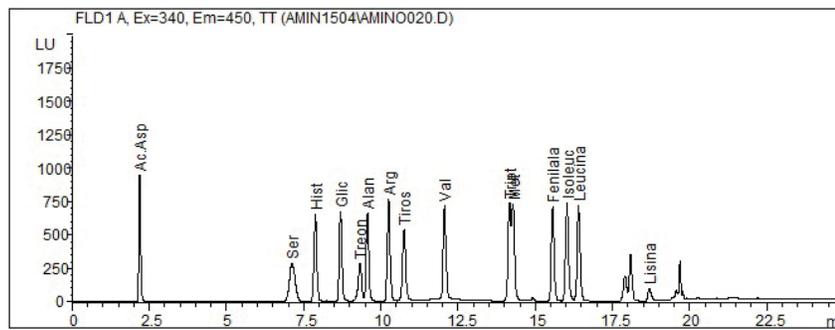


Fig. 2 Cromatograma de la mezcla de estándar de Aminoácidos 80 pmol/uL

En la tabla 3 se observa el contenido de aminoácidos esenciales, en las tres dietas formuladas, así como los respectivos score químico calculados en base a los valores de aminoácidos de referencia. La mayoría de los aminoácidos esenciales presentaron valores bajos (<100) en las tres dietas experimentales.

Tabla 3.- Contenido de Aminoácidos esenciales en las dietas y su score químico

| Dieta | Arg | His | Isoleu | Leu | Lis | Tript | Val | Met | Fen |
|-------------------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| A | 0,92 | 1,5 | 0,79 | 1,32 | 2,57 | 0,11 | 0,56 | 1,31 | 0,98 |
| B | 0,92 | 1,45 | 0,65 | 1,03 | 0,68 | 0,39 | 0,43 | 0,37 | 0,74 |
| C | 1,1 | 1,85 | 0,87 | 1,33 | 1,06 | 0,1 | 0,59 | 1,41 | 1,04 |
| Referencia | 1,24 | 0,47 | 0,78 | 1,56 | 1,77 | 0,16 | 0,86 | 0,41 | 0,8 |
| SQ Dieta A | 74,19 | 319,15 | 101,28 | 84,62 | 145,20 | 68,75 | 65,12 | 319,51 | 122,50 |
| SQ Dieta B | 74,19 | 308,51 | 83,33 | 66,03 | 38,42 | 243,75 | 50,00 | 90,24 | 92,50 |
| SQ Dieta C | 88,71 | 393,62 | 111,54 | 85,26 | 59,89 | 62,50 | 68,60 | 343,90 | 130,00 |

Score químico (SQ): $SQ=100 \times AAED/AEER$, donde: (AAED) es el contenido de aminoácidos esenciales de la dieta y (AEER) el contenido de aminoácidos esenciales requeridos.

La dieta A fue deficiente de Arginina, Leucina, Triptófano y Valina, ya que los valores arrojados fueron 74,19; 84,62; 68,75 y 65,12 respectivamente. En la dieta B se observaron deficiencia de Arginina, Isoleucina, Lisina, Valina, Metionina y Fenilalanina, donde los valores obtenidos fueron 74,19; 83,33; 66,03; 38,42; 50,00; 90,24 y 92,50 respectivamente. La dieta C fue deficiente en Arginina, Leucina, Lisina, Triptófano y Valina donde los valores obtenidos fueron 88,71; 85,26; 59,89; 62,50 y 68,60 respectivamente.

Según Peres y Oliva-Teles [15], para mejorar la utilización de proteína y reducir la excreción de amonio, las dietas formuladas deben contener un perfil óptimo de aminoácidos esenciales.

Las dietas estudiadas no cubren el perfil de aminoácidos esenciales requeridos para el crecimiento óptimo de los peces. La dieta que obtuvo mejores valores de score químico fue la A, la cual fue formulada a base de harina de cabezas de camarón mostrando deficiencia solo en 4 aminoácidos esenciales. La Dieta B presentó mayores deficiencias con 6 aminoácidos esenciales. La insuficiencia en la dieta de uno o más aminoácidos esenciales causa reducción del crecimiento y utilización deficiente de los demás nutrientes [14, 15,16].

En general entre más se aproxime el perfil de aminoácidos esenciales de la dieta a los requerimientos dietéticos de la especie estudiada, mayor será su valor nutricional [16,17]. Un valor de score químico

de 100 indica que el nivel de algún aminoácido esencial en particular presente en el alimento proteínico es idéntico al nivel de ese aminoácido requerido por la especie [16, 17,18]. En este trabajo se tomo como referencia los valores reportados para juveniles de *P. mesopotamicus* que es una especie cultivada en ambiente tropical y puede ser adaptado a las especies de nuestro país.

La deficiencia de Arginina provoca una reducción del crecimiento y la retención de nitrógeno [23]. Sin embargo el metabolismo de Glutamato puede cubrir cerca del 33% de los requerimientos de Arginina en peces [24], lo que indica que usando ingredientes moderadamente deficientes de Arginina pero con niveles adecuados de Glutamato en la dieta no se afectaría el desarrollo de los peces.

Conclusiones

Todas las dietas fueron deficientes en Arginina, Leucina y Valina. La dieta que mostró mejor contenido de aminoácidos fue la C, ya que presentó menor deficiencia de aminoácidos esenciales. Para mejorar el valor nutritivo de una dieta formulada a base de residuos de crustáceos se deben incorporar otros ingredientes proteicos para cubrir los requerimientos de aminoácidos esenciales para el crecimiento de los peces de cultivo.

Referencias Bibliográficas

1. Morillo M., Visbal T., Rial L., Ovalles F., Aguirre P., Medina A., Alimentación de alevines de *Colossoma macropomum* con dietas a base de *Erythrina edulis* y soya. *Interciencia*, Vol. 8, N° 2, (2013), 121-127.
2. Belandria, J., Perfil de Aminoácidos y contenido de pigmentos en las harinas de residuos de camarón. *Zootecnia Tropical*, Vol. 31, N° 1, (2013), 24-34.
3. Morillo N., Montiel N., Belandria J., Mujica F., Caracterización Proximal de los desechos del procesamiento de crustáceos (cangrejo y camarón), en el estado Zulia. *Veterinaria Tropical*, Vol. 31, N° 2, (2006), 71-83.
4. Delgado M., Delgado A. Estudio Bromatológico para determinar la calidad de la harina de pescado en la nutrición del camarón *Litopenaus vannamei*, en la planta procesadora de Uriza C.A, ubicada en Manta provincia de Manabi. Tesis de grado, Universidad Laica “Eloy Alfaro”, Facultad de Ciencias del Mar, Especialidad Biología Pesquera. (2011). 210 pag.
5. Noel W., Formulación y elaboración de dietas para peces y crustáceos. Tesis de grado, Universidad Nacional Jorge Basadre, Facultad de Ingeniería Pesquera, Tacna, Perú. (2003).180 pag.
6. FAO. 2012. Organización de las Naciones Unidas para la Pesca y Acuicultura. Departamento de Pesca y Acuicultura de la FAO. 251pp. Roma.
7. Tacon, G. y De Silva, S.; 1997. Feed preparation and feed management strategies with in semi-intensive fish farming systems in the tropics. *Aquaculture* 151, 379–404.
8. Morillo M., Visbal T., Rial L., Ovalles F., Altuve D., Medina A. Valoración de dietas para alevines de *Colossoma macropomum* utilizando como fuentes proteicas harinas: de lombriz (*Eisenia foetida*), soya (*Glycine max*) y caraotas (*Phaseolus vulgaris*). *Revista Chilena de Nutrición*, Vol. 40, N° 2, (2013), 142-153.
9. Villarreal D., Determinación de la digestibilidad aparente de aminoácidos de ingredientes utilizados en alimentos comerciales para camarón blanco (*Litopenaeus vannamei*) en Mexico. Tesis de grado, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, (2011).120 pag.
10. Wuffda. 2002. Formulación de Raciones amigables. Georgia University. Versión 0.2.

11. A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemist. 1997. Official Methods of Analysis. 16 TH ed. Pub. B y AOAC, Washington, D. C. 13, 44.
12. Randall, E. 1972. Improved method for fat and oil analysis by a new process of extraction. J. A.O.A.C., 57(5), 1165-1168.
13. Pezzato, L., Castagnolli, N y Rossi, F. Nutrición y Alimentación de peces. Manual, 2001. No. 295. Serie de Acuicultura. Centro de Producciones Técnicas. Vicoso – MG. 72 pp.
14. Abimorad, E.G., Favero, G.C., Castellani, D., Garcia, F., Carneiro, D.J. Dietary supplementation of lysine and/or methionine on performance, nitrogen retention and excretion in pacu *Piaractus mesopotamicus* reared in cages. *Aquaculture*, vol.295, (2010), 266-270.
15. Peres, H., Oliva-Teles, A. The optimum dietary essential amino acid profile for gilthead seabream (*Sparus aurata*) juveniles. *Aquaculture*, vol 296, (2009), 81-86.
16. Abimorad, E.G. y D. Castellani. Exigências nutricionais de aminoácidos para o lambari-do-rabo-amarelo baseadas na composição da carcaça e do músculo. *Bol. Inst. Pesca* vol. 37(1), (2012), 31-38.
17. Abidi, S.F.; Khan, M.A. Dietary leucine requirement of fingerling Indian major carp, *Labeo rohita* (Hamilton). *Aquaculture Research*, v.38, (2007), 478-486.
18. Gurere, R.; Atkinson, J.; Moccia, R.D. Amino acid composition of Arctic charr, *Salvelinus alpinus* (L.) and the prediction of dietary requirements for essential amino acids. *Aquaculture Nutrition*, v.13, (2007), 266-272.
19. Peres, H., Oliva-Teles, A. Effect of the dietary essential to non essential amino acid ratio on growth, feed utilization and nitrogen metabolism of European sea bass (*Dicentrarchus labrax*). *Aquaculture*, v.256, (2006), 395-402.
20. Conceição, L.E.C., C. Aragão, J. Dias, B. Costas, G. Terova, C. Martins & L. Tort. Dietary nitrogen and fish welfare. *Fish Physiol. Biochem.*, vol 38 (1), (2012), 119-141.
21. Peres, H. y A. Oliva-Teles. Lysine requirement and efficiency of lysine utilization in turbot (*Scophthalmus maximus*) juveniles. *Aquaculture*, vol. 257, (2008) 283-290.
22. Bicudo, A.J.A. y J.E.P. Cyrino. Estimating amino acid requirement of Brazilian freshwater fish from muscle amino acid profile. *J. World Aquacult. Soc.*, 40(6): (2009) 818-823.
23. Ruchimat, T.; Masumoto, T.; Yoshiaki, I.; Shimeno, S. Quantitative arginine requirement of juvenile yellow tail (*Seriola quinqueradiata*). *Fisheries Science* 64: (1998) 348-349.
24. Buentello, J.A.; Gatlin III, D.M. The dietary arginine requirement of channel catfish (*Ictalurus punctatus*) is influenced by endogenous synthesis of arginine from glutamic acid. *Aquaculture* 188: (2000) 311-321.

Desarrollo de un algoritmo que implemente el método de diferencias finitas para resolver las ecuaciones de Einstein utilizando el formalismo 3+1 de la relatividad numérica

Favio Vásquez y Jubert Pérez

Escuela de Computación. Facultad de Ingeniería.
Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, estado Zulia. Venezuela.
E-mail: favio.vazquezp@gmail.com

Recibido: 01-06-2014

Aceptado: 22-02-2016

Resumen

Se desarrolló un algoritmo que implementa el método de diferencias finitas aplicado al caso estudio de datos iniciales para agujeros negros trompeta de Bowen-York impulsados, y se hizo una descripción de los agujeros negros trompeta de Bowen-York rotantes y de los agujeros negros trompeta de Bowen-York binarios. Específicamente se usó un enfoque conforme transversal – sin traza, aplicado las ecuaciones de Einstein utilizando el formalismo 3+1 de la relatividad numérica. Se formulan las ecuaciones fundamentales en la relatividad numérica mediante la descomposición 3+1, aplicadas a agujeros negros para datos iniciales de Bowen-York y luego se presenta una metodología de desarrollo de un algoritmo numérico para resolver las mismas. El algoritmo se presenta en pseudocódigo y su implementación en el lenguaje de programación R. El código final se desplegó utilizando la filosofía de la licencia GNU General Public License v2.0 en un repositorio público (<https://github.com/FavioVazquez/Liberum-Relativity-Project>), siendo este libre, gratis y modificable por los usuarios, manteniendo la misma licencia. Se muestran los resultados de pruebas de unidad, integración y carga para el código final, las cuales dieron resultados muy positivos. Por último se muestran unas representaciones ilustrativas de los datos iniciales para agujeros de gusano, su transformación en agujeros negros de trompeta, así como una simulación para agujeros negros trompeta binarios, las cuales también están bajo la licencia GNU General Public License v2.0 en el mismo repositorio.

Palabras clave: Agujeros negros trompeta de Bowen York, método de diferencias finitas, relatividad numérica, formalismo 3+1, Liberum-Relativity Project, GNU General Public License v2.0.

Development of an algorithm that implements the finite difference method to solve Einstein's equations via the 3+1 formalism of numerical relativity.

Abstract

We developed an algorithm that implemented the finite difference method applied to the case study, boosted Bowen-York trumpet black hole initial data, with a description of rotating Bowen-York trumpet black holes and Bowen-York binary trumpets. Specifically we used a conformal transverse-traceless approach to

Einstein's equations in the 3+1 formalism of numerical relativity.

We formulated the fundamental equations in numerical relativity via the 3+1 decomposition, applied to boosted Bowen-York trumpet black hole initial data, and then we present a methodology to develop an algorithm in order to solve them. The algorithm is presented in pseudo-code, and its implementation in the R programming language. The final code was deployed using the GNU General Public License v2.0 philosophy in a public repository (<https://github.com/FavioVazquez/Liberum-Relativity-Project>), being free and modifiable by the users, under the same license. We showed the results of unity, integration and load tests, which gave very positive results. Lastly, some illustrative representations for wormholes initial data, their transformation to single trumpet black holes, and a simulation for binary trumpets are shown, which are also under the same GNU General Public License v2.0 in the same repository.

Keywords: Bowen-York trumpet black holes, finite difference method, numerical relativity, 3+1 formalism, Liberum-Relativity Project, GNU General Public License v2.0.

Introducción

La Teoría General de la Relatividad de Einstein fue uno de los logros teóricos más importantes del siglo XX, y del pensamiento humano. Esta nueva teoría describía de forma elegante y precisa la estructura, formación, dinámica y evolución del Universo, y aunque de muy alto nivel y complicada de entender, fue estudiada y detallada por muchos físicos e investigadores a lo largo de la primera mitad del siglo XX. Se dieron a conocer las primeras soluciones exactas tan solo unos pocos años después de las publicaciones de Einstein, por matemáticos y físicos que pudieron comprender la estructura de la teoría y las ecuaciones que la gobernaban, dando una nueva imagen al pensamiento cosmológico de la época. El desarrollo de esta teoría estuvo de la mano con avances fundamentales en la astronomía, los cuales permitieron probarla y corroborar su exactitud en predecir el comportamiento del Universo. En un lapso de 50 años, luego de las publicaciones de Einstein (Einstein 1915a,

1915b) descubrimos que vivíamos en una galaxia entre miles de millones de otras galaxias, que el Universo se expandía, que probablemente había comenzado con una explosión maravillosa que se llamó "Big Bang", y pudimos registrar eventos astronómicos nunca antes vistos por la humanidad gracias a los avances tecnológicos en astronomía y astrofísica.

Lamentablemente, las ecuaciones de Einstein son a veces muy difíciles de solucionar analíticamente, y para algunos sistemas que se pensaban existían en el Universo, éstas eran imposibles de resolver con técnicas analíticas convencionales.

Se pudieron encontrar soluciones a muchos sistemas, pero los más complejos, y muchos de ellos interesantes e importantes para el entendimiento completo de la dinámica de sistemas en el Universo, se mantenían solo como planteamientos debido a las imposibilidades mencionadas anteriormente. Por suerte, un área de la matemática comenzó a resurgir; los métodos numéricos para soluciones de ecuaciones diferenciales, y el análisis numérico de sistemas de ecuaciones diferenciales y algebraicas que se habían planteado entre en siglo XVIII y XIX comenzaron a tomar parte de la revolución tecnológica computacional, y a refinarse cada vez más para dar soluciones más precisas a problemas muy difíciles, o hasta imposibles, de resolver analíticamente.

En la segunda mitad del siglo XX, mientras se hacían avances tecnológicos y computacionales importantes, una nueva camada de físicos e ingenieros computacionales, comenzaron a pensar en la posibilidad de realizar algoritmos y programas para resolver las ecuaciones de Einstein en la computadora. En ese momento se encontraron con otro problema; las ecuaciones de Einstein para el campo gravitacional como estaban planteadas originalmente serían muy difícil e imprácticas de resolver por computadora, debido a que en ellas el tiempo y el espacio están unidos, en un tejido espacio-temporal el cual es deformable y es el que da la estructura al Universo, pero las computadoras no serían capaces de

solucionar sistemas de ese estilo. Afortunadamente, la Teoría General de la Relatividad se había reformulado de diversas maneras, y se encontró que el formalismo 3+1 originado por los estudios podía ser el indicado para formular las ecuaciones de Einstein de una manera de que se pudieran crear algoritmos numéricos para resolverla.

Básicamente el formalismo 3+1 es un enfoque de la relatividad general que se basa en rebanar el espacio-tiempo cuatro-dimensional, en hipersuperficies 3-dimensionales y una temporal, de manera que se manipulan solo tensores variantes en el tiempo en un espacio tridimensional, lo cual permite reformular el problema de resolver las ecuaciones de Einstein, en un problema de Cauchy con ligaduras. Aunque existen, y se formularon en paralelo otras descomposiciones de las ecuaciones de Einstein, sin lugar a duda la formulación 3+1 ha sido y es la más utilizada para la relatividad numérica.

Actualmente el área de la relatividad numérica está en un desarrollo y avance vertiginoso, y con el avance en la capacidad de cómputo y mejora del hardware de los sistemas digitales, se han dado respuestas a muchos problemas planteados desde hace casi un siglo por Einstein y muchos más. Pero existe un problema hoy en día. La mayoría de los códigos implementados y algoritmos formulados están hechos en software pago (de muy alto costo muchos de ellos) o para ser corrido en supercomputadoras, de los cuales una gran cantidad son privados para los investigadores que los realizaron, además que el código existente que está libre, aunque está bien documentado, es complejo de utilizar y entender para investigadores iniciantes en el área. No queremos ser mal entendidos, sí existen códigos y paquetes gratuitos que permiten encontrar soluciones para algunos sistemas físicos que implementen las ecuaciones de Einstein, solo que en muy poca medida, la mayoría no está lo mejor documentado posible y están hechos en lenguajes de programación que últimamente han perdido vigencia por los avances importantes de las nuevas metodologías y lenguajes de programación.

En este artículo se presenta, de forma resumida, una formulación teórica de los pasos necesarios para crear un algoritmo que implemente el método de diferencias finitas para resolver las ecuaciones de Einstein utilizando la formulación 3+1 de la relatividad numéricamente, específicamente se plantea del desarrollo de un algoritmo para resolver el problema de datos iniciales para agujeros negros de trompeta de Bowen-York impulsados, y una descripción del problema de datos iniciales para agujeros negros de trompeta de Bowen-York rotantes y agujeros negros de trompeta de Bowen-York binarios. Se presenta el desarrollo completo para agujeros negros de trompeta impulsados, el cual es implementado en el lenguaje de programación R, y también se hace un estudio detallado de los datos iniciales para agujeros negros de trompeta de Bowen-York rotantes y binarios, planteando recomendaciones para la solución de estos sistemas en trabajos posteriores.

Este trabajo aunque en últimas está enfocado en el desarrollo de algoritmos computacionales, brinda información completa, precisa, detallada y de fuentes relevantes, que permitirían a investigadores en trabajos posteriores aplicar las técnicas, recomendaciones y teoría para la formulación de algoritmos numéricos para la solución de otros sistemas importantes para la relatividad numérica.

Metodología

Según Hurtado (2010, p. 694) un diseño virtual estudia los eventos a partir de datos generados por el investigador a través de ciertas técnicas, además dice para utilizar este diseño debe existir una teoría previa para probar los datos. Consideramos que este diseño se acoplaba al trabajo especial de grado debido a que los datos que se utilizarán para probar el algoritmo desarrollado, así como las condiciones establecidas para el mismo serán establecidos desde la teoría formulada más no desde la existencia “real” de un fenómeno particular; es decir, que esta información se obtendrá luego de que se establezcan y obtengan ecuaciones teóricas a partir de aproximaciones en diferencias finitas para las ecuaciones de campo de Einstein.

Luego Hurtado (2010, p. 721) establece que los diseños evolutivos están dirigidos a conocer las transformaciones que ocurren en uno o en varios eventos de estudio a lo largo del tiempo. Además

establece que este diseño puede estar dirigido al pasado o al presente, como primera aproximación se estableció que este trabajo estaba dirigido al presente debido a que como indica la autora: “el diseño evolutivo centrado en el presente acompaña al evento y lo observa en su evolución, desde el presente hacia el futuro, a fin de estudiar sus cambios en el tiempo” (Hurtado, 2010 p. 721).

Profundizando más en la teoría de la autora se estableció que el trabajo especial de grado sería acompañado, además de por un diseño virtual, por un diseño evolutivo longitudinal, esto debido a que este tipo de diseño se caracteriza porque las mediciones o recolecciones de datos se hacen en varios momentos y de manera consecutiva, en la medida que el evento va cambiando, además que “el investigador sigue el evento como testigo de sus transformaciones” (Hurtado, 2010, p. 722).

Por lo tanto debido a que en este trabajo está destinado a desarrollar un algoritmo que implemente el método de diferencias finitas para resolver las ecuaciones de Einstein, necesariamente debe realizarse un estudio evolutivo de los resultados del algoritmo, tanto para comprobar su funcionamiento, como para su eficiencia; además, se podrá presenciar los cambios en el tiempo de las variables lo cual permite establecer de manera directa la aplicabilidad de este diseño.

Por otra parte Hurtado (2010, p. 735) establece que “los diseño multivariables son los que se ocupan del estudio de múltiples eventos de manera simultánea en la misma investigación”. Luego establece que estos diseños pueden ser de rasgo o de caso. Se consideró que este trabajo se acoplaba, además de con el diseño virtual y evolutivo longitudinal, con un diseño multivariable de caso, esto debido a que estos diseños “son estudios profundos o exhaustivos de una o de muy pocas unidades de estudios, cuyo objetivo es obtener un conocimiento detallado de ellas” (Hurtado 2010, p. 737). Por lo tanto debido a que se desarrollará y probará el algoritmo para algunos casos de estudio, más no para el total de eventos posibles que existen en el Universo o estudiables a partir de la teoría general de la relatividad en su forma numérica (formalismo 3+1), este trabajo se ajusta a un diseño de este tipo.

Por último, se estableció que el trabajo también cae en la categoría de diseño cuasi- experimental, que según Hurtado (2010, p. 756) éstos “se aproximan a la investigación experimental, pero no cumplen con todas las condiciones de rigurosidad que tienen los diseños experimentales. En este tipo de diseño el investigador puede manipular la variable independiente, pero no hay selección al azar o rigurosa de la muestra”. Aunque se escogieron y precisaron con detalle los escenarios cosmológicos a analizar, su selección no fue al azar, sino que se determinaron por reglas establecidas previamente, y se obtuvieron sus parámetros a partir de ecuaciones y cálculos numéricos, por lo tanto la investigación no puede tener un diseño experimental, pero como sí se modificaron las variables (en el transcurso de los procedimientos en el programa) tampoco puede tener un diseño no experimental, derivando entonces en este diseño y completando la descripción del diseño global de la investigación.

Existen muchas técnicas de recolección de datos e información, y no en todos los autores se pueden detallar características equivalentes para las mismas, así como para su registro. Luego de una extensa revisión bibliográfica, se estableció que la técnica e instrumento de recolección de datos e información a utilizar en este trabajo especial de grado era la técnica de simulación y creación de modelos.

La investigación se dividió en tres fases, las cuales se detallan a continuación:

I. Análisis:

- Se plantearon las ecuaciones y fundamentos teóricos de la relatividad numérica, particularmente para obteniendo las condiciones iniciales y de frontera que permitan establecer un esquema de desarrollo para su solución utilizando un algoritmo que implemente el método de diferencias finitas.

- Se estudiaron y obtuvieron las ecuaciones para algunos casos de estudio, específicamente, para datos iniciales para agujeros negros trompeta de Bowen-York impulsados, con una descripción de los agujeros negros trompeta de Bowen-York rotantes y de los agujeros negros trompeta de Bowen-York binarios para el diseño e implementación del algoritmo.

II. Diseño

- Luego se diseñaron y estructuraron los componentes de software para la implementación del algoritmo.

III. Implementación

- Se procedió a desarrollar el algoritmo planteado utilizando los componentes de software estructurados.

- Se validó el algoritmo a través de pruebas de carga, unidad e integración el algoritmo.

- Por último se desarrollaron algunas visualizaciones demostrativas y esquemáticas sobre los casos de estudio analizados.

Resultados

Se decidió estudiar y desarrollar un algoritmo para resolver las ecuaciones de Einstein para el caso de datos iniciales para agujeros negros trompeta de Bowen-York impulsados, con una descripción de los agujeros negros trompeta de Bowen-York rotantes y de los agujeros negros trompeta de Bowen-York binarios, usando el método de Bowen-York, específicamente un enfoque conforme transversal – sin traza, de las ecuaciones, por ser un problema entendido y estudiado a lo largo de los años por importantes investigadores, y aunque según la bibliografía (Pfeiffer, 2004; Baumgarte y Shapiro, 2010; East, Ramazanoğlu y Pretorius 2012) estos no representan muy realísticamente agujeros binarios como se quisiera, son un muy buen comienzo para el estudio de soluciones de las ecuaciones de ligadura y evolución, y presentan algunas simplicidades para ser dispuestos en una forma adecuada para ser resueltos numéricamente. El trabajo final consistió en disponer las ecuaciones para estos agujeros negros de forma que puedan resolverse numéricamente, desarrollar y probar el algoritmo realizado para su solución y hacer algunas representaciones esquemáticas de las soluciones obtenidas.

Comenzamos por reescribir las ecuaciones de Einstein en el formalismo 3+1. Básicamente, necesitamos tomar las ecuaciones de Gauss, Codazzi y Ricci y eliminar el tensor de Riemann 4-dimensión utilizando las ecuaciones de Einstein

$$G_{ab} \equiv {}^{(4)}R_{ab} - \frac{1}{2} {}^{(4)}Rg_{ab} = 8\pi T_{ab} \quad (1)$$

En esta última sección trabajaremos sólo con objetos geométricos; recurrimos ahora a las ecuaciones de Einstein para enlazar estos objetos geométricos con las propiedades físicas del espacio-tiempo. Las ecuaciones de restricción se obtienen desde las ecuaciones de Gauss y Codazzi, y las ecuaciones de evolución se obtienen con la ecuación para la curvatura extrínseca y la ecuación de Ricci.

Contrayendo la ecuación de Gauss, trabajándola utilizando algunos objetos geométricos y usando las ecuaciones de Einstein, llegamos a

$$R + K^2 - K_{ab}K^{ab} = 16\pi\rho \quad (2)$$

Esta ecuación es llamada la restricción hamiltoniana (Baumgarte y Shapiro, 2010). Donde hemos definido la densidad de energía como la densidad de energía total medida por un observador normal n_a ,

$$\rho \equiv n_a n_b T^{ab} \quad (3)$$

Luego contrayendo la ecuación de Codazzi y trabajándola de la misma manera que la ecuación anterior obtenemos

$$D_b K_a^b - D_a K = -Y_a^q n^s G_{qs} \quad (4)$$

La cual es conocida como la restricción de momentum, y donde hemos definido a como la densidad de momentum medida por un observador normal, n_a

$$S_a = -\gamma_a^b n^c T_{bc} \quad (5)$$

La restricción hamiltoniana (2) y la restricción de momentum (4) solo involucran la métrica espacial, la curvatura extrínseca y sus derivadas espaciales. Son las condiciones que permiten que una rebanada Σ 3-dimensional con datos (Yab, Kab), sea embebida en una variedad M 4-dimensional con datos (Gab). Los datos de campo (Yab, Kab) que son impuestos en una rebanada temporal Σ , deben satisfacer ambas restricciones.

La existencia de las constricciones implica que en la relatividad general no es posible especificar de manera arbitraria las 12 cantidades dinámicas (Yab, Kab) como condiciones iniciales. Las constricciones deben satisfacerse ya desde el inicio, o no estaremos resolviendo las ecuaciones de Einstein.

Las últimas 6 ecuaciones se obtienen de la proyección a la hipersuperficie y contienen la verdadera dinámica del sistema. Estas ecuaciones son:

$$\mathcal{L}_t K_{ab} = -D_a D_b \alpha + \alpha (R_{ab} - 2K_{ac} K_b^c + K K_{ab}) - 8\pi \alpha \left[S_{ab} - \frac{1}{2} (S - \rho) \right] + \mathcal{L}_\beta K_{ab} \quad (6)$$

Donde hemos definido el estrés espacial y su traza como

$$S_{ab} \equiv \gamma_a^c \gamma_b^d T_{cd} \quad S \equiv S_a^a \quad (7)$$

Y la evolución para la métrica espacial Yab, la última pieza perdida, puede escribirse como

$$\mathcal{L}_t \gamma_{ab} = -2\alpha K_{ab} + L_\beta \gamma_{ab} \quad (8)$$

Las ecuaciones (6) y (8) forman un sistema cerrado de ecuaciones de evolución. A estas ecuaciones se les conoce como las ecuaciones de Arnowitt-Deser-Misner, o simplemente las ecuaciones ADM (Alcubierre, 2005). Estas ecuaciones finalmente nos permiten escribir las ecuaciones de campo de la relatividad general como un problema de Cauchy.

Seguimos los pasos para solucionar las ecuaciones de ligadura como son especificados por Shapiro y Baumgarte, (2010, p. 55)2: Típicamente, ..., la solución de las ecuaciones de Einstein de valores iniciales procede según las siguientes líneas. Primero decidimos cuáles variables de campo queremos determinar mediante la resolución de las ecuaciones de ligadura. Esto conlleva a escoger una descomposición particular de las ecuaciones de ligadura. Luego debemos tomar decisiones para las variables libremente especificables que queden. Estas decisiones deben reflejar la solución física o astrofísica, pero también pueden ser guiadas por alguna simplificación resultante que indujeron en las ecuaciones de ligadura. Por último, debemos resolver estas ecuaciones para las variables de ligadura.

Comenzamos por escribir la métrica espacial Y_{ij} como el producto de alguna potencia de un factor escalar positivo Ψ y una métrica de fondo \bar{Y}_{ij} . Luego para la curvatura extrínseca es conveniente separar K_{ij} en su traza K y una parte sin-traza A_{ij} de acuerdo a

$$K_{ij} = A_{ij} + \frac{1}{3} \gamma_{ij} K \quad (9)$$

y hacer una transformación conforme de \bar{Y} y por separado. No está claro a priori cómo transformar K y A_{ij} , y nuestra única guía es que la transformación debe llevar a las ecuaciones de ligadura a una forma simple y resoluble (Baumgarte y Shapiro, 2010). Podemos considerar las transformaciones

$$A^{ij} = \psi^\alpha \bar{A}^{ij} \quad (10)$$

$$K = \psi^\beta \bar{K} \quad (11)$$

Donde α y β son dos exponentes hasta ahora indeterminados. Aunque existen algunos valores para estos exponentes detallados en la bibliografía, nos apegamos a la descripción de Gourgoulhon (2012), en la cual mediante una inspección de la ecuación para la ligadura de momentum, se sugiere la selección de $\alpha = -10$, y con esto

$$A^{ij} = \psi^{-10} \bar{A}^{ij} \tag{12}$$

Lo cual implica que $A_{ij} = \Psi^{-2} \bar{A}_{ij}$. Con esta selección un tensor simétrico sin-traza tiene divergencia cero si y solo si \bar{A}_{ij} también la tiene. Insertando la expresión (11) en la ligadura de momentum produce

$$\psi^{-10} \bar{D}_j \bar{A}^{ij} - \frac{2}{3} \psi^{\beta-4} \bar{\gamma}^{ij} - \frac{2}{3} \beta \psi^{\beta-5} \bar{K} \bar{\gamma}^{ij} \bar{D}_j \psi = 8\pi S^i \tag{13}$$

Y con nuestro deseo de simplificar las ecuaciones, motivan a escoger de manera que tratamos K como una invariante conforme, $K = K$ Con esta selección, la ligadura hamiltoniana se convierte en

$$8\bar{D}^2 \psi - \psi \bar{R} - \frac{2}{3} \psi^5 K^2 + \psi^{-7} \bar{A}_{ij} \bar{A}^{ij} = 16\pi \psi^5 \rho \tag{14}$$

y la ligadura de momentum es

$$\bar{D}_j \bar{A}^{ij} - \frac{2}{3} \psi^6 \bar{y}^{ij} \bar{D}_j K = 8\pi \psi^{10} S^i \tag{15}$$

La mayoría de las descomposiciones usan el re-escalado conforme de la métrica y la curvatura extrínseca como fue introducido arriba. Diferentes descomposiciones proceden mediante la descomposición de \bar{A}_{ij} de diferentes manera. Para el caso de estudio de este trabajo se utilizó la descomposición conforme transversa – sin traza.

Y luego de un largo proceso algebraico muy detallado en el trabajo especial de grado, se pudieron conseguir las ecuaciones necesarias para ser solucionadas utilizando el método de diferencias finitas, estas ecuaciones representan los valores iniciales para agujeros negros de trompeta de Bowen-York. Para obtener esta ecuación diferencial parcial elíptica lineal, se utilizó el método de punción movediza y una serie de conjeturas y suposiciones que no pueden ser detalladas por la brevedad del artículo, se remite al lector al trabajo de tesis para una demostración de la siguiente ecuación, que fue para la cual se realizó el algoritmo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, y) + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}(x, y) = & - \frac{\left(\frac{3m}{2}\right)^{\frac{7}{2}}}{(x^2 + y^2)^{\frac{5}{2}}} \frac{81}{64} M^4 \\ & + \frac{\sqrt{\frac{3M}{2(x^2 + y^2)^{\frac{5}{2}}}} (x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}} [99(x^2 + y^2)^4 - 26(x^2 + y^2)^2 + 3]}{4[(x^2 + y^2)^{\frac{5}{2}} + 3]^3} \\ & - \frac{4(x^2 + y^2)(3 - 5(x^2 + y^2)^2)}{[(x^2 + y^2)^2 + 1]^3} \end{aligned} \tag{16}$$

Donde las condiciones de frontera que utilizamos fueron

$$0 \leq x \leq 1 \quad (17)$$

$$0 \leq y \leq 1 \quad (18)$$

Donde hemos utilizado el compactado el infinito haciendo la que $x, y \rightarrow$ sea igual a $x, y = 1$, y

$$u(0, y) = \sqrt{\frac{3M}{2y}}, \quad u(1, y) = \sqrt{\frac{3M}{2(1+y^2)^{\frac{1}{2}}}} \quad (19)$$

$$u(x, 0) = \sqrt{\frac{3M}{2x}}, \quad u(x, 1) = \sqrt{\frac{3M}{2(x^2+1)^{\frac{1}{2}}}} \quad (20)$$

En este trabajo se utilizó una aproximación en diferencias finitas³ con diferencias centradas, y el método iterativo de Gauss-Seidel para la resolución de las ecuaciones algebraicas resultantes, el cual resulta muy útil para estos casos, converge muy rápido.

El método iterativo de Gauss-Seidel que se utilizó surge como una mejora del método de Jacobi. Una inspección de la ecuación para el método de Jacobi nos deja ver que las componentes de $X(k-1)$ son utilizadas para calcular las componentes $X_i(k)$ de $X(k)$, pero para, $i > 1$ las componentes $x_1(k), \dots, x_{i-1}(k)$ de $X(k)$ ya han sido computadas y se espera que sean aproximaciones mejorar a las soluciones actuales x_1, \dots, x_{i-1} que $X(k-1)$. Parece razonable entonces, computar $X(k)$ usando los valores calculados más recientes. Esto es, usar

$$x_i^{(k)} = \frac{1}{a_{ii}} \left[\sum_{j=1}^{i-1} (-a_{ij} x_j^{(k)}) - \sum_{j=i+1}^n (-a_{ij} x_j^{(k-1)}) + b_i \right], \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n. \quad (21)$$

Esta mejora es la que define el método iterativo de Gauss-Seidel.

En el trabajo especial de grado, el algoritmo realizado para la solución de las ecuaciones planteadas se muestra primero en pseudocódigo, esto para que pueda ser implementado en cualquier lenguaje de programación moderno que el usuario desee. La implementación del algoritmo se realizó en el lenguaje de programación R, lo cual puede ser sorprendente para las personas involucradas en la resolución de problemas numéricos, debido a que históricamente los métodos numéricos para la solución a las ecuaciones diferenciales han sido programados típicamente en Fortran, C y Java. Aunque ya existen métodos de solución gratuitos para estas ecuaciones, comúnmente se necesita un grado de experticia de programación bastante alto para su uso y modificación; en el caso de los métodos más sofisticados más aún. Por otra parte, el software "fácil de usar" para resolver estos problemas, como MATLAB, Maple o Mathematica son muy costosos, e inaccesibles para la mayoría de los estudiantes a nivel mundial. En cambio R es totalmente gratuito y corre de en todos los sistemas operativos comunes: Mac OS, Windows y Linux.

Las entradas y salidas del algoritmo son (el código completo puede encontrarse en el trabajo especial de grado, y el código en R en el repositorio público de Liberum-Relativity Project4:

Entrada:

- Tipo (Real). Valores de frontera de las variables: a, b, c, d;
- Tipo (Entero): Tamaño máximo de la red en “x” y “y”: $m \geq 3, n \geq 3$.
- Tipo (Real): Tolerancia: TOL.
- Tipo (Entero): Número máximo de iteraciones: N.
- Tipo (Real): Parámetro másico estimado del agujero negro de trompeta.



Figura 1. Liberum-Relativity Project Logo

Salida:

- Matriz $w[i, f]$ que contiene las aproximaciones para $u(x_i, y_i)$ para cada $i = 1, \dots, n$ y para cada $j = 1, \dots, n-1$.

Se hicieron revisiones formales a detalle mediante la codificación del algoritmo para señalar si existían desviaciones sobre los fundamentos planteados inicialmente, recopilando datos sobre las mismas las cuales servirían como guía para las pruebas finales. Las pruebas que se hicieron fueron de comprobación dinámica las cuales implican que se hicieron en ejecución del programa y fueron pruebas de unidad, integración y carga, las cuales dieron resultados muy positivos para el código, de nuevo se remite al lector interesado al trabajo especial de grado para una explicación detallada de las pruebas.

Por último se muestran algunas simulaciones ilustrativas que representan algunos puntos fundamentales de la teoría de fondo del trabajo especial de grado, y una esquematización de lo que se debería ver utilizando los datos obtenidos por el algoritmo planteado, más las soluciones para agujeros negros rotantes y binarios. Recordamos que estas simulaciones son videos que se encuentran de forma gratuita en el repositorio público bajo la licencia GNU General Public License v2.0. La primera ilustración muestra cómo luciría el paso de los datos iniciales para agujeros de gusano a agujeros negros de trompeta, con el enfoque de Bowen-York, y la segunda simula la unión de dos agujeros negros de Bowen-York impulsados y rotantes.



Figura 2. Simulaciones para agujeros negros de trompeta binarios de Bowen-York impulsados y rotantes.

Conclusiones

Para concluir, se debe comenzar por dar respuesta a la formulación inicial del problema, la cual guió el desarrollo y resultado de la investigación. La formulación que se planteó establecía la pregunta de cómo desarrollar un algoritmo que implemente el método de diferencias finitas para resolver las ecuaciones de Einstein utilizando el formalismo 3+1 de la relatividad numérica, aplicado al caso de estudio de datos iniciales para agujeros negros trompeta de Bowen-York impulsados, y dar una descripción de los agujeros negros trompeta de Bowen-York rotantes y de los agujeros negros trompeta de Bowen-York binarios; y para dar respuesta a la misma se comienza repitiendo los resultados obtenidos de cómo debería hacerse la formulación teórico-práctica de un algoritmo de este estilo, para un caso generalizado:

1. Encontrar un sistema físico relativista que se desee modelar, estudiar sus características y plantear las ecuaciones de Einstein que lo describan.

2. Hacer una descomposición de las ecuaciones, i.e. 3+1 ADM, de modo que estas se dividan en ecuaciones de ligadura y ecuaciones de evolución.

3. Encontrar datos iniciales para el modelo que se planteó, los cuales deben cumplir con las ligaduras hamiltoniana y de momentum en una hipersuperficie, estudiar el comportamiento de estos datos si se puede analíticamente. Comúnmente en este paso se aplican transformaciones conformes de las ecuaciones porque estas permiten una separación conveniente de las variables de ligadura de las variables libremente especificables.

4. Del paso anterior resultarán usualmente ecuaciones diferenciales parciales elípticas no lineales, a las cuales se les deben aplicar algún método para verificar su existencia y unicidad, así como su comportamiento para tener una idea de cómo deben ser sus soluciones.

5. Si no se desea trabajar con EDPs no lineales, debe encontrarse un mecanismo para convertir estas ecuaciones en lineales, i.e. con métodos con parámetros de corrección, perturbaciones, etc.

6. Para resolver las ecuaciones que surgen del paso anterior mediante el método de diferencias finitas, se discretizan las derivadas y las funciones.

7. Se utiliza algún método iterativo, multiplicación de matrices o el más adecuado para resolver el sistema algebraico resultante. Validar los resultados numéricos mediante pruebas de convergencia, unidad, integración y carga.

8. Luego con las soluciones obtenidas para las ecuaciones de ligadura se pasa a resolver las ecuaciones de evolución, es decir, se evolucionan los datos obtenidos. Generalmente esto conlleva también a resolver ecuaciones diferenciales parciales que por lo general son elípticas o hiperbólicas y de nuevo se siguen los pasos 5-7, o en lo posible hallar algunas soluciones analíticas. Hay que señalar que existen métodos y técnicas distintas para resolver las ecuaciones de ligadura y las de evolución, para las segundas la técnica más utilizada y precisa para hacerlo es la formulación BBSN, (Shibata y Nakamura 1995, Baumgarte y Shapiro 1999).

9. Por último estudiar las propiedades y características de las soluciones obtenidas, recogiendo de ellas la mayor información numérica y física posible para una descripción del modelo planteado de sistema astrofísico.

En este trabajo se aplicó esta metodología de forma exitosa, debido a que se pudo lograr el objetivo general el cual planteó el desarrollo un algoritmo que implemente el método de diferencias finitas para resolver las ecuaciones de Einstein utilizando el formalismo 3+1 de la relatividad numérica, para el caso de estudio de datos iniciales para agujeros negros trompeta de Bowen-York impulsados, y dar con una descripción de los agujeros negros trompeta de Bowen-York rotantes y de los agujeros negros trompeta de Bowen-York binarios.

Se destaca además que el código implementado en R, así como el algoritmo y las simulaciones ilustrativas que se realizaron, se encuentran bajo la licencia GNU General Public License v2.0 en un repositorio público⁵, lo cual los convierte en código libre, compartible y modificable bajo la misma licencia, el cual hemos denominado Liberum-Relativity Project. Lo cual también consideramos que es un logro importante del trabajo: comenzar una nueva tendencia que utilice las metodologías de programación, despliegue y

compartido de código actuales para resolver las ecuaciones de Einstein con los formalismos de la relatividad numérica, y sean dispuestos de forma gratuita y libre para la comunidad de investigadores; lo cual puede tener una

influencia muy positiva en el área en los próximos años, facilitando el estudio y uso de la misma por investigadores iniciantes, y que los grupos más importantes que desarrollan estos códigos puedan ayudarse de forma libre y pública en la construcción de nuevos algoritmos y código numérico para dar respuestas a los problemas fundamentales de la cosmología moderna y muchas otras interrogantes que puedan surgir.

Referencias bibliográficas

1. Alcubierre, M, (2005). Introducción a la relatividad numérica. *Revista Mexicana de Física*, vol. 53 (2), 5 - 30.
2. Baumgarte, T. y Shapiro, S. (1999). *Numerical Integration of Einstein's Field Equations*. *Physical Review D*, vol. 59 (2).
3. Baumgarte, T. y Shapiro, S. (2010). *Numerical Relativity: Solving Einstein's Equations on the Computer*. Reino Unido: Cambridge University Press.
4. East, W., Ramazanoğlu, F, y Pretorius, F., (2012). Conformal thin-sandwich solver for generic initial data. *Physical Review D*, vol. 86, Issue 10, id. 104053.
5. Einstein, A. (1915 a). Die feldgleichungen der gravitation. *Preuss. Akad. Wiss.* pp. 844-847. Einstein, A. (1915 b). Zur allgemeinen relativitätstheorie. *Preuss. Akad. Wiss.* pp. 778-786. Hurtado, J. (2010). *Metodología de la investigación: Guía para una comprensión holística de la ciencia (4ta ed.)*. Caracas: Quirón Ediciones.
6. Gourgoulhon, E., (2012). *3+1 Formalism in General Relativity: Bases of Numerical Relativity*. Alemania: Springer
7. Pfeiffer, H., (2004). The initial value problem in numerical relativity. Contribución a las actas de la "Miami Waves Conference 2004".
8. Shibata, M. y Nakamura, T., (1995). Evolution of three-dimensional gravitational waves: Harmonic slicing case. *Physical Review D*, vol. 52 (10), pp. 5428-5444.

Estudio de factibilidad para el establecimiento de una fabrica semi-industrial de compotas de pseudofruto de cauñil (*anacardium occidentale l.*) en el estado Zulia

Marlyng Borjas¹, Alexis Faneite² y José Ferrer³

¹Programa de Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos, División de Postgrado de Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Avenida Universidad, Maracaibo, Venezuela.

²Laboratorio de Ingeniería Química “Prof. Ydelfonso Arrieta”, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Avenida Goajira, Campus “Dr. Antonio Borjas Romero”, Sector Grano de Oro, Maracaibo, Venezuela.

³Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Rafael Urdaneta. Avenida el Milagro, Vereda del Lago, Maracaibo, Venezuela.

E-mail: afaneite@fing.luz.edu.ve

Recibido: 05-04-2016 Aceptado: 07-06-2016

Resumen

Se elaboró un proyecto técnico-económico para una planta semi-industrial de compotas, de acuerdo a lo establecido por las Buenas Prácticas de Manufactura y el Codex Alimentarius, debido a la escases de este rubro en los mercados nacionales. Las excelentes propiedades nutricionales que contiene el pseudofruto del cauñil (vitamina C, minerales y antioxidantes) y su fácil acceso en la región, ponen a esta fruta como excelente materia prima para desarrollar este producto. Como base de cálculo para la selección de equipos se consideró una producción de 1 ton/día de cauñil fresco. Los mismos podrán producir 6240 frascos de compotas por día en presentación de 113g, trabajando a una capacidad de operación del 70% de los equipos, considerando un proceso genérico de producción de compota. El estudio económico fue realizado considerando que la planta será desarrollada mediante la forma de cooperativa de manera de excluir los costos asociados a impuestos municipales y nacionales; se tomó en cuenta el efecto de la inflación acumulada y se concluyó que el proyecto tiene una excelente viabilidad económica, con una tasa interna de retorno de 62,12% y un valor actual neto 4,11 veces más grande que la inversión inicial.

Palabras claves: Pseudofruto del cauñil, compota, proceso semi-industrial, evaluación económica.

Feasibility study for stablishing of a semi-industrial factory of cashew (*anacardium occidentale l.*) apple compote in zulia state.

Abstract

A technic-economic project was developed for a semi-industrial compote plant, established in accordance to Good Manufacturing Practices and Codex Alimentarius, due to the lack of this entry in the national market. The excellent nutritional properties that cashew apple contains (vitamin C, minerals and antioxidants) and its easy access

in the region, put this fruit as an excellent raw material to develop this product. As calculation base for equipments selection, a production of 1 ton/day of fresh cashew was considered. This amount could produce 6240 bottles of compote per day in 113g presentation, working in an operational equipment capacity of 70%, considering a generic production-compote process. The economic study was made considering that the factory will be developed through cooperative form, so to exclude costs associate to municipal and national taxes; accumulated inflation effect was took into account and it concluded the project has an excellent economic viability, with a 62,12 % of internal rate of return and a net present value 4,11 times bigger than the initial investment.

Key words: Cashew apple, compote, semi-industrial process, economic evaluation.

Introducción

El cauñil (*Anacardium occidentale* L.) es una fruta de gran importancia económica por su nuez, la cual representa solo el 10% de la misma. El resto, conocido como pseudofruto, es desechado [1]. El pseudofruto ha sido catalogado por diversos investigadores como un alimento de gran valor nutritivo, debido a su alto contenido de nutrientes [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12], convirtiéndolo en una buena opción como materia prima para producir alimentos de alto valor nutricional y sabor agradable al paladar de los consumidores.

La naturaleza perecedera del cauñil, limita su uso como fruta fresca por su pobre transportabilidad y corto tiempo de vida útil [13, 14]. Sin embargo, debido a las increíbles características nutricionales y funcionales de esta fruta, la misma puede ser utilizada para el diseño de alimentos saludables (alimentos funcionales), especialmente de carbohidratos no digeribles (fibra dietética) y compuestos bioactivos (ácido ascórbico y flavonoides) [7]. A través el desarrollo de nuevos productos a partir del pseudofruto del cauñil, se puede mejorar el desarrollo económico de cultivos tropicales mediante la formulación de productos de alto valor nutritivo [13, 5, 15, 16], especialmente en zonas económicamente pobres, utilizando tecnologías de bajo costo y productos despreciados disponibles [5].

En Venezuela, el merey se adapta muy bien a las condiciones edafoclimáticas de las sabanas orientales, con suelos arenosos y franco arenosos, donde se desarrolla principalmente en forma silvestre y más recientemente, mediante el establecimiento de nuevas plantaciones con materiales introducidos. El *Anacardium occidentale* L., representa el 20% de la producción de frutales en el oriente y occidente de Venezuela, siendo la región conformada por el Sur de Anzoátegui, Norte de Bolívar, Monagas y parte de Guárico las de mayor producción donde se encuentran alrededor de 17.000 ha establecidas con este cultivo. El estado Zulia, también se presenta como estado productor, con cerca de 900 ha [17]. Su aprovechamiento se realiza principalmente en las comunidades rurales de manera artesanal, concentrándose su explotación en la nuez, mientras que el pseudofruto es subutilizado, conociéndose hasta ahora pocos productos elaborados en la zona [18]. Por tal motivo, la utilización del pseudofruto podría emplearse para la elaboración de subproductos como jugo, jaleas, mermeladas, vinos y compota.

A pesar de las grandes extensiones de tierra potenciales para la siembra de cauñil que existen en la región zuliana, ha habido poco interés en industrializar el pseudofruto del cauñil como materia prima para la producción de productos derivados. Así mismo, ha habido, a lo largo de los años, ausencia de programas de mejoramiento y fuentes de ingreso en las zonas indígenas del norte del estado Zulia, propiciando de esta forma fenómenos como el bachaqueo y el contrabando de alimentos y combustibles, que impactan negativamente a la economía local, regional y nacional [19].

El desarrollo de propuestas productivas que incentiven el impulso económico de sectores y comunidades aborígenes, aunado a la utilización de productos normalmente desechados y de alto valor nutritivo, son de gran importancia en el plan de desarrollo económico de países subdesarrollados como Venezuela. Adicionalmente, estas propuestas productivas deben estar pensadas para, además de obtener productos de buen sabor, garantizar la inocuidad de los mismos ante el consumidor. Los requisitos mínimos a seguir que garantizan la inocuidad de los alimentos en un proceso productivo están establecidos por la Buenas Prácticas de Manufactura [20]. En otro sentido, muchos de los productos elaborados por comunidades rurales son catalogados de calidad microbiológica comprometida, debido a la falta de

orientación y conocimiento en la aplicación de procedimientos que garantizan la inocuidad de los productos [21].

En tal sentido, se planteó en esta investigación como principal objetivo proponer un proceso semi-industrial para la producción de compota a partir del pseudofruto del cajuil (*Anacardium occidentale* L.) para el aprovechamiento comunal por los pueblos originarios del estado Zulia, y como objetivos específicos establecer las etapas y equipos requeridos para la producción semi-industrial de la compota, y proponer el proceso para la producción de la compota a nivel semi-industrial, cumpliendo las normas sanitarias establecidas por el Codex Alimentarius y la FAO.

Metodología y diseño

Consideraciones preliminares de diseño

La receta de la compota a desarrollar para efectos de proceso, diseño y selección de equipos, fue tomada de acuerdo a la investigación realizada por Borjas [22], la cual utilizó caujiles amarillos de la variedad criolla para la realización de la compota.

Como base de cálculo se consideró una planta modelo de compota de pseudofruto de cajuil con una capacidad de procesamiento diaria de 1 tonelada por día de fruta fresca.

Para el diseño del proceso de producción semi-industrial de la compota, se tomó en cuenta los principios básicos establecidos por las Buenas Prácticas de Manufactura y el Codex Alimentarius [20]; los cuales abarcan aspectos como infraestructura, medidas higiénicas, equipos y utensilios, personal, materia prima, operaciones y el sistema de limpieza del proceso. Para efectos de esta planta, se describieron las consideraciones necesarias para el diseño de las instalaciones físicas (infraestructura), y de forma intrínseca se tomaron en cuenta los aspectos de medidas de higiene, selección de equipos y utensilio, manejo de materia prima, y operaciones durante el diseño del proceso productivo.

Estudio de Factibilidad

El estudio de la oferta y demanda se realizó de acuerdo al reporte registrado por el Banco Central de Venezuela para el cierre de Abril del 2014 [23], mientras que los canales de comercialización fueron dados de acuerdo al criterio individual de los investigadores.

La localización de la planta depende de ciertos factores como lo son: ubicación del mercado de consumo, fuentes de materia prima, disponibilidad y características de la mano de obra, facilidades de transporte y vías de comunicación adecuadas, disponibilidad y costo de energía eléctrica, combustible, disponibilidad de servicios públicos (agua, teléfono) y un espacio para la eliminación de desechos [24], por lo que se consideraron estas premisas para su selección.

La línea de proceso productivo semi-industrial para la elaboración de la compota, se tomó como referencia del proceso de elaboración de una compota a partir de pseudofruto de cajuil [22], incluyendo la selección de equipos sugeridos en base a las características de cada etapa del proceso.

La distribución de los equipos dentro del área de producción se realizó según una distribución por producto o en línea, ya que de esta manera el producto sigue una misma ruta a lo largo de la línea de producción. Adicionalmente permite que el flujo de trabajo sea continuo, minimiza la cantidad de manejo manual de materiales lo que disminuye el costo por materiales, permite producir grandes volúmenes, genera menor inventario de producto en proceso, y no requiere mano de obra muy especializada debido a que las actividades por realizar son repetitivas [25, 26], siendo esta última un factor importante para el tipo de personal al cual está dirigido esta planta. Dentro de esta distribución, se sugirió la forma tipo L para distribuir los equipos, respetando la distancia entre ellos, y que según el reglamento RTCA 67.01.33:06 del Codex Alimentarius establece que los espacios de trabajo entre el equipo y las paredes deben ser de por lo menos 50 cm y sin obstáculos [20], de manera que permita a los empleados realizar sus labores de limpieza en forma adecuada, así como evitar accidentes por falta de movilidad entre equipos.

Finalmente se realizó una evaluación económica del proyecto para determinar la rentabilidad del mismo, incluyendo un análisis de sensibilidad bajo dos situaciones adversas para evaluar la versatilidad del proyecto ante eventualidades.

Resultados y discusión

Estudio de oferta y demanda

Según el último reporte registrado por el Banco Central de Venezuela para el cierre de Abril del 2014, indican que la escasez para el rubro de compotas fue del 98,2% [23]. Apoyándose en esta información, y de acuerdo a la ausencia aun notoria de este rubro en los anaqueles venezolanos, a pesar que no se tienen valores de escasez de compotas actualizados, podríamos considerar que este valor de escasez aún se mantiene alto, lo que justifica la idea de construcción y puesta en marcha de esta planta.

Canales de comercialización

Dentro de los canales de comercialización sugeridos, se destacó la distribución directa del producto desde la planta productora hasta abastos, minimercados y supermercados, a través de vendedores que posean un medio de transporte propio, minimizando así los costos asociados por transporte y saltos en las etapas de la cadena de comercialización. El mercadeo a través de las redes sociales se ha convertido en un medio publicitario eficiente y de alto impacto. Adicionalmente, su bajo costo hace aún más atractivo su utilización de esta herramienta de comunicación. En tal sentido, se sugirió como medio de difusión masiva del producto la utilización de redes sociales, y como medio alternativo de comercialización la utilización de páginas web comerciales de gran impacto nacional, las cuales son gratuitas por cierto tiempo de publicación, o en su defecto, de muy bajo costo por la permanencia de los anuncios de venta de productos.

Tamaño y localización

Para establecer el tamaño de la planta se tomó como base de cálculo para el diseño, una capacidad de producción de una tonelada de caujil fresco por día (1 Ton/día).

La planta debe localizarse en una zona donde el acceso a plantaciones de caujil sea fácil. Debido a los bajos requerimientos hídricos y de cuidado que las plantas de caujil necesitan para su desarrollo, y con respecto a la necesidad de desarrollo económico por parte de las comunidades indígenas originarias del estado Zulia; se seleccionó la zona norte del estado, costa oriental, y parte de la zona sur del lago de Maracaibo, donde ya hay desarrollo de plantaciones de este fruto, ya que serían áreas ideales para el desarrollo de la planta de compota de pseudofruto de caujil. Una de las ventajas de ubicar la planta de producción semi-industrial de compota en estas áreas sería la generación de fuentes de ingreso para las poblaciones de la zona, el mercado de consumo en principio serían las poblaciones cercanas a la planta de compota, para luego extender la distribución al resto del estado, e incluso al resto del país.

Con respecto a la disponibilidad de mano de obra, aunque el proceso de elaboración de la compota de pseudofruto de caujil es bastante sencilla, se necesitaría dar algunas charlas de capacitación al personal que laborara en la planta, ya que, para garantizar la inocuidad del producto terminado, es indicado instruir al personal con los principios básico de buenas prácticas de manufactura, así como también los puntos críticos del proceso de elaboración de la compota.

Lista y descripción de equipos

Para la selección de equipos se consideró las siguientes etapas de un proceso de elaboración de compotas: lavado, separación, despulpado, pesaje de ingredientes, cocción, envasado, esterilización, enfriamiento y etiquetado.

Los equipos seleccionados fueron elegidos de acuerdo a la capacidad de producción diaria tomada como base de cálculo (1 ton/día fruta fresca), considerando una jornada de trabajo de 8 horas. El material de construcción de todas las partes en contacto con el alimento debe ser de acero inoxidable, de acuerdo a lo establecido por las BPM. Los mismos se describen en la tabla 1.

Tabla 1. Equipos seleccionados para la línea de procesamiento de compota de pseudofruto de caujiil.

| | | | |
|--|--|---|--|
| Balanza digital industrial | Recepción de materia prima y pesado de ingredientes. | 2 | Máx. 600 kg, min. 10 g |
| Lavador de frutas automático | Lavado de materia prima | 1 | 1200 a 1500 kg/h |
| Mesa de trabajo | Separación | 3 | - |
| Despulpadora industrial de frutas | Despulpado | 1 | 750 kg hora (dependiendo de la fruta y experiencia del operador) |
| Marmita de cocción | Cocción | 1 | 500L |
| Mesa giratoria | Entrada de la llenadora, salida de la grafadora, y en la entrada y salida de la etiquetadora | 4 | - |
| Llenadora automática | Envasado | 1 | 10 a 30 botellas por minuto por boquilla |
| Grafadora automática | Envasado | 1 | 28 – 35 unid. min. Aproximadamente |
| Autoclave | Esterilización | 1 | 1,37 m ³ |
| Etiquetadora | Etiquetado | 1 | 60-150 botellas/min |

De acuerdo a las capacidades de los equipos seleccionados, y tomando como referencia la capacidad de producción seleccionada como base de cálculo, se estimó una producción diaria de 6240 frascos de compotas por día en presentación de 113g, trabajando a una capacidad de operación del 70% de los equipos.

Distribución de equipos

El layout de la distribución de la planta y equipos dentro del área de producción se muestra en las figuras 1 y 2 respectivamente.

Durante el diseño se consideró un crecimiento gradual de la planta, por lo que se planificó estratégicamente los espacios y equipos seleccionados para una futura expansión. Se sugirió colocar una planta de generación eléctrica para evitar paradas de producción por fallas en la red eléctrica. Estas fallas son muy comunes en zonas rurales, por lo que la colocación de la misma, aunque es opcional y depende del capital de inversión que se tenga, es muy recomendada. Por otro lado, la sala de calderas dependerá del capital inicial para la compra del autoclave, ya que el mismo puede ser de vapor (lo que requeriría la adquisición de una caldera para la generación de vapor) o eléctrico. Para efectos de la evaluación económica de la planta de compota, se consideró un autoclave de eléctrico.

Estudio económico

La evaluación económica del proyecto se llevó a cabo considerando que el proyecto va a ser realizado por una cooperativa, la cual ya cuenta con su propio terreno e infraestructura para la puesta en marcha de la planta de compota. La materia prima como el caujiil se tomará de plantaciones propias de la cooperativa, por lo que el costo de estas materias prima se descarta.

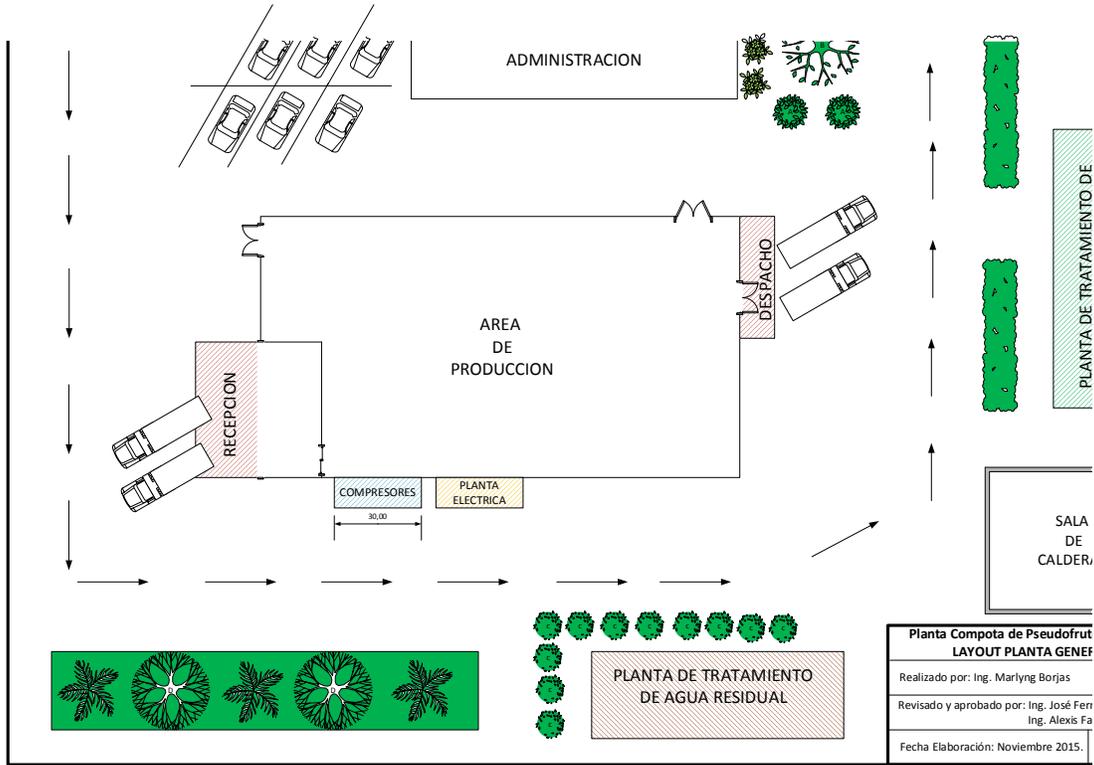


Figura 1. Distribución general de la planta de producción de pseudofruto de cauji.

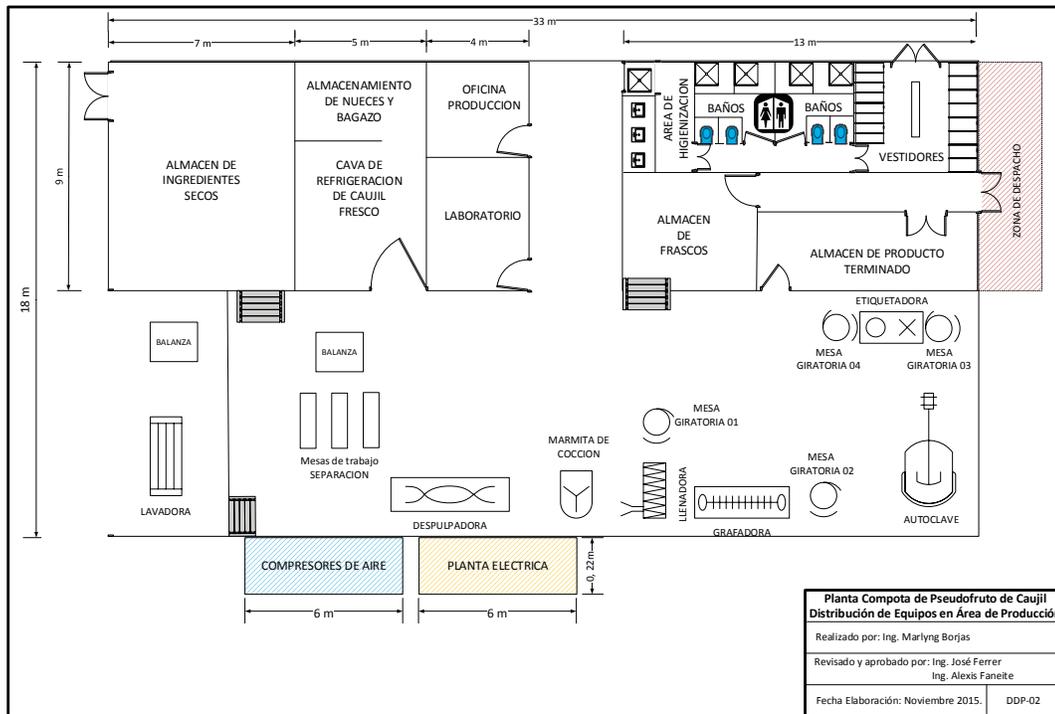


Figura 2. Distribución de equipos de producción de la planta de compota de pseudofruto de cauji.

Por el mismo concepto de cooperativa, se excluyeron los costos asociados a los impuestos municipales y al impuesto sobre la renta.

El costo de las compotas en Venezuela se encuentra regulado desde el 2011 por la Superintendencia Nacional de costos, por lo que considerando el precio de venta regulado por el gobierno para la presentación de 113g de 5,33 Bs. [27] evaluar económicamente la factibilidad de la inversión de la planta de compotas de pseudofruto de caujil daría números rojos.

Se consideró tomar un precio fuera del precio de regulación del gobierno nacional, ya que el producto en estudio posee características nutricionales superiores a las ya existentes en el mercado. Un ejemplo de esto es la elaboración de un producto con alto contenido de pulpa (90%), además de alta fuente de vitamina C y antioxidantes. Con respecto al contenido de vitamina C, aunque no se tienen reportes directos del contenido de ácido ascórbico para la compota de pseudofruto de caujil desarrollada por Borjas [22], se tiene referencia de productos realizados con pseudofruto de caujil como los realizados por Sindoni y col. [18], Lowor y Agyente [8] y Talasia y col. [28], quienes estudiaron jugos a partir de este pseudofruto, reportaron valores de 335 mg/100g, 268,60 mg/100ml como límite máximo para la variedad amarilla, y 164 mg/100ml de ácido ascórbico respectivamente, lo que representaría un 335%, 268% y 164% de la ingesta diaria recomendada según la OMS [29]. Estos valores son mayores en comparación a los reportados por la compotas comerciales [30, 31], quienes muestran valores de 100% y 113% como límite máximo en la información nutricional sus compotas, respectivamente. En tal sentido, se podría afirmar que, aunque la vitamina C es muy sensible a la degradación por la luz y la temperatura, la compota de pseudofruto de caujil puede contener suficiente ácido ascórbico como para servir de excelente fuente natural de esta vitamina incluso luego de su degradación durante la cocción. Además, el producto estudiado es una excelente fuente de antioxidantes según investigaciones de Mohanty y col. [5]; y Lowor y Agyente-Badu [8]. Debido a que ninguna de las compotas comerciales muestra el contenido de antioxidantes en la información nutricional de estas, se asumió que su contenido era muy bajo o casi inexistente para este parámetro en este tipo de productos.

Por otro lado, el precio del envase solo triplicó el precio regulado establecido para este rubro por parte del gobierno nacional, según los presupuestos dados por proveedores de la página web mercadolibre.com. Considerando todos los argumentos anteriormente expuestos, dieron un valor agregado a la compota de pseudofruto de caujil, excluyéndola de esta manera de la regulación de precios por parte del ente gubernamental. Para efectos de la evaluación económica, se consideró un precio de venta al mayor de 53,82 Bs, con una ganancia del 30% de acuerdo a la ley de precios justos [27].

La tabla 2 muestra el plan de inversión, el cual contempló los costos de infraestructura, maquinaria y equipos, tomando las referencias de estos dos últimos directamente de los proveedores de equipos. Debido a que la mayoría de la maquinaria y equipos necesarios requirieron ser importados, los costos del envío se estimaron en un 30% del costo de los equipos importados según una empresa de importación. Los costos asociados a instalación y montaje de equipos se estimaron a un 30% de costo de estos, además de mobiliario de oficina equivalente al 40% del costo del galpón.

Los activos tangibles de la inversión engloban el mobiliario y computadoras necesarias para trabajo de oficina; los activos intangibles destacaron la ausencia de costo y estudio del proyecto por ser parte de un trabajo especial de grado de postgrado, mientras que la puesta en marcha se estimó igual que los gastos legales, representando 6 meses de sueldo mínimo vigente por la cantidad de sueldos a pagar en nómina de personal. El seguro se estimó 10% de maquinaria y equipos, y para imprevistos en 20% del costo de puesta en marcha. Finalmente, se determinó el porcentaje de financiamiento inicial, siendo un 52% de capital propio y requiriendo un financiamiento de 48% equivalente a 43,2 millones de bolívares para cubrir la inversión total de proyecto valorado de 90,2 millones de bolívares.

Los costos asociados a la mano de obra se calcularon para un total de 20 empleados, abarcando desde puestos gerenciales hasta puestos operativos. Se consideraron 255 días hábiles, 30 días de vacaciones, 30 días de utilidades y 60 días de prestaciones sociales. Los cálculos por costo de recursos humanos se muestran en la tabla 3. Se consideró un aumento de sueldos a futuro sujeto a las predicciones de aumento de la tasa inflacionaria en Venezuela (tabla 4 y figura 3).

Los costos primos fueron asociados directamente con los gastos por producción para el año 0 asumiendo una producción del 100% (tabla 5). Los mismos fueron calculados de la siguiente manera: se estimó el consumo de agua de acuerdo a los requerimientos de consumo de los equipos seleccionados más un 10% adicional como factor de seguridad, de igual forma se realizó con el consumo eléctrico; en ambos casos los precios fueron tomados de HIDROLAGO y CORPOELEC.

Tabla 3. Flujos de Caja Anuales para Gastos de personal a partir del 2017 (Asumiendo que en el 2016 se construye la planta).

| Año | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| UT (estimados) | 175,6 | 207,3 | 244,8 | 289,0 | 341,2 | 402,9 | 475,7 | 561,6 | 663,1 | 782,9 |
| Sueldo mínimo (estimado) | 10263,7 | 14902,4 | 20550,8 | 27209,0 | 34876,9 | 43554,5 | 53241,8 | 63938,9 | 75645,7 | 88362,2 |
| Gastos mensual de sueldos y salarios | 287383,9 | 417267,2 | 575423,0 | 761851,3 | 976552,0 | 1219525,2 | 1490770,8 | 1790288,8 | 2118079,4 | 2474142,3 |
| Gasto anual en sueldo mensual | 3448606,5 | 5007206,7 | 6905076,3 | 9142215,4 | 11718623,9 | 14634301,8 | 17889249,2 | 21483466,0 | 25416952,3 | 29689708,0 |
| Vacaciones | 287383,9 | 417267,2 | 575423,0 | 761851,3 | 976552,0 | 1219525,2 | 1490770,8 | 1790288,8 | 2118079,4 | 2474142,3 |
| Utilidades | 287383,9 | 417267,2 | 575423,0 | 761851,3 | 976552,0 | 1219525,2 | 1490770,8 | 1790288,8 | 2118079,4 | 2474142,3 |
| Prestaciones | 574767,8 | 834534,5 | 1150846,1 | 1523702,6 | 1953104,0 | 2439050,3 | 2981541,5 | 3580577,7 | 4236158,7 | 4948284,7 |
| Cestaticket | 69414,2 | 81954,1 | 96759,4 | 114239,3 | 134877,0 | 159243,1 | 188010,9 | 221975,8 | 262076,5 | 309421,5 |
| Total (Bs) | 4667556,2 | 6758229,7 | 9303527,8 | 12303859,8 | 15759708,9 | 19671645,5 | 24040343,2 | 28866597,1 | 34151346,2 | 39895698,9 |

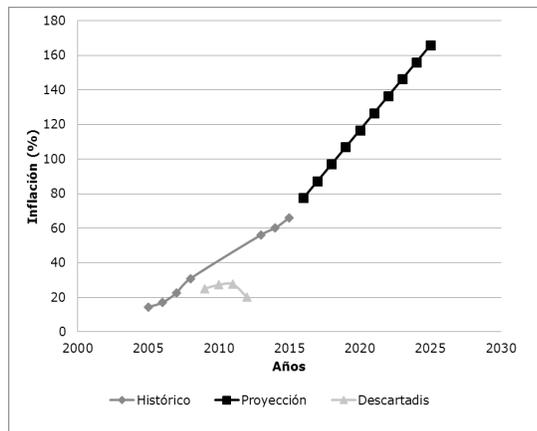


Figura 3. Predicción de inflación en Venezuela.

Tabla 4. Predicción de inflación en Venezuela

| | Año | % |
|-------------------|------|-------------|
| Histórico | 2005 | 14,36 |
| | 2006 | 17 |
| | 2007 | 22,5 |
| | 2008 | 30,9 |
| | 2009 | 25,1 |
| | 2010 | 27,2 |
| | 2011 | 27,6 |
| | 2012 | 20,1 |
| | 2013 | 56,2 |
| | 2014 | 60,1 |
| | 2015 | 66,12 |
| Estimación | 2016 | 77,47401429 |
| | 2017 | 87,30074911 |
| | 2018 | 97,12748393 |
| | 2019 | 106,9542188 |
| | 2020 | 116,7809536 |
| | 2021 | 126,6076884 |
| | 2022 | 136,4344232 |
| | 2023 | 146,261158 |
| | 2024 | 156,0878929 |
| | 2025 | 165,9146277 |

Tabla 5. Costos primos.

| Rubro | Costo total (Bs/año) |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| Agua | 121.125 |
| Electricidad | 317.769 |
| Reparación y mantenimiento | 3.681.440 |
| Suministro de operaciones | 311.144 |
| Depreciación de equipos | 368.144 |
| Amortización de deuda | 4.324.241 |
| Insumos de producción | 25.983.360 |
| Transporte | 119.324 |

Se estimó un 40% de la inversión en equipos para los costos por reparación y mantenimiento, 15% de la mano de obra para suministro de operaciones, la depreciación de equipos es un valor lineal, la amortización de la deuda sería a la tasa del 12,5% anual según el Banco Central de Venezuela. Los insumos de producción se asumieron a un valor arbitrario, y el transporte se estimó en un 30% del costo de producción. El resumen de costos de inversión y producción de la planta se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Flujos netos de caja
 FNC

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| AÑOS | | | | | | | | | | | |
| Factor de Aprendizaje (% de capacidad) | | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Consumo de la comunidad (%) | | 7 | 8 | 8 | 9 | 9 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Venta (%) | | 65 | 69 | 74 | 78 | 82 | 86 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| INGRESOS | | | | | | | | | | | |
| Ingresos por venta de compota | - | 72.905.651 | 76.433.474 | 80.279.190 | 84.468.849 | 89.082.765 | 94.199.574 | 99.896.284 | 100.397.713 | 101.488.636 | 103.170.478 |
| Salvamento | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 79.621.466 |
| Total ingresos | - | 72.905.651 | 76.433.474 | 80.279.190 | 84.468.849 | 89.082.765 | 94.199.574 | 99.896.284 | 100.397.713 | 101.488.636 | 182.791.944 |
| EGRESOS | | | | | | | | | | | |
| Inversión | 43.242.407 | | | | | | | | | | |
| Amortización | - | 4.324.241 | 4.324.241 | 4.324.241 | 4.324.241 | 4.324.241 | 4.324.241 | 4.324.241 | 4.324.241 | 4.324.241 | 4.324.241 |
| Intereses | - | 5.405.301 | 4.864.771 | 4.324.241 | 3.783.711 | 3.243.181 | 2.702.650 | 2.162.120 | 1.621.590 | 1.081.060 | 540.530 |
| Saldo Deudor | 43.242.407 | 38.918.166 | 34.593.926 | 30.269.685 | 25.945.444 | 21.621.204 | 17.296.963 | 12.972.722 | 8.648.481 | 4.324.241 | 0 |
| RRHH | - | 4.667.556 | 6.758.230 | 9.303.528 | 12.303.860 | 15.759.709 | 19.671.646 | 24.040.343 | 28.866.597 | 34.151.346 | 39.895.699 |
| Agua | - | 78.852,38 | 84.030 | 89.148 | 94.205 | 99.201 | 104.137 | 109.013 | 109.013 | 109.013 | 109.013 |
| Electricidad | - | 206.868 | 220.452 | 233.878 | 247.145 | 260.253 | 273.202 | 285.992 | 285.992 | 285.992 | 285.992 |
| Reparación y mantenimiento | - | 6.533.599 | 6.895.365 | 7.257.130 | 7.618.895 | 7.980.661 | 8.342.426 | 8.704.191 | 9.065.957 | 9.427.722 | 9.789.487 |

Para analizar la factibilidad del proyecto, se utilizaron 2 indicadores financieros como lo son la tasa interna de retorno (TIR) y el valor actual neto (VAN), bajo una tasa mínima atractiva de retorno (TMAR) del 14,51%, tasa pasiva actual reportada por el Banco Central de Venezuela [32] para el mes de Noviembre del 2015. Los resultados se muestran en la tabla 7.

La TIR obtenida indicó que esta inversión generaría 62,12% más de ganancia que si se dejara este dinero a plazo fijo en cualquier banco nacional, recuperando los dividendos a la tasa pasiva (14,51%) más una ganancia del 62,12%, lo que indica que el proyecto sería factible en el periodo establecido (10 años) y muy atractivo a inversionistas que solo piden en general 14,51% para una futura expansión. Esta premisa se confirmó con el VAN que está en el orden de las centenas de millones de bolívares, 4,11 veces más que la inversión inicial.

La versatilidad del proyecto ante eventualidades se evaluó mediante un análisis de sensibilidad, donde se contemplaron dos situaciones distintas respecto a la inicial y fueron sometidas a las mismas evaluaciones usando los indicadores VAN y TIR anteriores (tabla 7).

Tabla 7. Análisis de sensibilidad

| Indicador | Situación Inicial | Incremento de egresos en 10% | Decremento de ingresos en 20% |
|------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| VAN | 371.124.683 | 78.687.664 | 278.851.265 |
| TIR | 62,12 % | 5,72 % | 47,84 % |

En primera instancia, un incremento del total de egresos en 10% resultó en una caída del TIR desde 62,12% al 5,72% reduciendo drásticamente los ingresos y quedando de esta manera por debajo del mínimo atractivo de 14,51%, lo cual haría inviable la inversión de esta planta de compota. Por otro lado, un decremento de ingresos en 20% resultó menos sensible que el caso anterior pero aun con ingresos atractivos por encima de la tasa pasiva bancaria.

Es necesario resaltar que estos análisis se tomaron en cuenta para un margen de 10 años, por lo que estos resultados pueden variar si los casos no son tan uniformemente lineales y varíen interanualmente. Finalmente se puede decir que en términos generales la inversión en esta planta de compotas de pseudofruto de cauñil fue viable, siempre y cuando no ocurra un incremento del 10% en el total de egresos.

Conclusiones

La evaluación económica de la planta de producción semi-industrial de compota de pseudofruto de cauñil resultó ser factible económicamente, arrojando una tasa interna de retorno de 62,12% y un valor actual neto 4,11 veces más grande que la inversión inicial, considerando 1 Ton/día de capacidad, una inversión inicial de Bs. 90.242.407,00, capital humano de 20 empleados, un costo de venta al mayor de Bs. 53,82, y que la propuesta será desarrollada mediante la forma de cooperativa de manera de excluir los costos asociados a impuestos municipales y nacionales.

Referencias bibliográficas

1. Pinto de A., Dornier, Dionisio, Carail, Caris V., y Dhuique M., Cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) extract from by-product of juice processing: A focus on carotenoids. *Food Chemistry*, Vol. 138, (2012), 25-31.
2. Grundon, Overview of Australian cashew, Technical Report 25/99, CSIRO Land and Water (1999).
3. Akinwale, Cashew apple juice: its use in fortifying the nutritional quality of some tropical fruits, *European Food Research and Technology*, Vol. 211, No.3, (2000), 205-207.

4. Assunção, y Mercadante, Carotenoids and ascorbic acid from cashew apple (*Anacardium occidentale* L.): variety and geographic effects, *Food Chemistry*, Vol. 81, No.4, (2003), 495-502.
5. Mohanty, Ray, Swain, y Ray, Fermentation of cashew (*Anacardium occidentale* L.) “apple” into wine, *Journal of Food Processing and Preservation*, Vol. 30, No. 3, (2006), 314-322.
6. De Carvalho, Maia, De Figueiredo, De Brito, y Rodrigues, Storage stability of a stimulant coconut water-cashew apple juice beverage, *Journal of food processing and preservation*, Vol. 31, No. 2, (2007), 178-189.
7. Athayde U., Correia D. C., Arraes M., Ribeiro M., Machado S., y Montenegro B., Formulation and physicochemical and sensorial evaluation of biscuit-type cookies supplemented with fruit powders, *Plant foods for human nutrition*, Vol. 64, No. 2, (2009), 153-159.
8. Lowor, y Agyente B., Mineral and proximate composition of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) juice from northern savannah, forest and coastal savannah regions in Ghana, *American Journal of Food Technology*, Vol. 4, No. 4, (2009), 154-161.
9. Ogunjobi, y Ogunwolu, Physicochemical and sensory properties of cassava flour biscuits supplemented with cashew apple powder, *Journal Food Technology*, Vol. 8, (2010), 24-29.
10. Pereira, Maciel, y Rodrigues, Probiotic beverage from cashew apple juice fermented with *Lactobacillus casei*, *Food Research International*, Vol. 44, No. 5, (2011), 1276-1283.
11. De Abreu, Dornier, Dionisio, Carail, Caris-Veyrat, y Dhuique-Mayer, Cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) extract from by-product of juice processing: A focus on carotenoids, *Food chemistry*, Vol. 138, No. 1, (2013), 25-31.
12. Prasertsri, Roengrit, Kanpetta, Tong-un, Muchimapura, Wattanathorn, y Leelayuwat, Cashew apple juice supplementation enhanced fat utilization during high-intensity exercise in trained and untrained men, *J Int Soc Sports Nutr*, (2013), 10-13.
13. Ray, Vijayalakshmi, y Jamuna, Formulation and Utilization of Cashew Apple Powder in Selected Foods, *Karnataka Journal of Agricultural Sciences*, Vol. 19, No.2, (2010), 455 - 457.
14. Honorato, Rabelo, Gonçalves, Pinto, y Rodrigues, Fermentation of cashew apple juice to produce high added value products, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Vol. 23, No. 10, (2007), 1409-1415.
15. Assis, Maia, de Figueiredo, De Figueiredo, y Monteiro, Processamento e estabilidade de geléia de caju, *Revista Ciência Agronômica*, Vol. 38, No. 1, (2008), 46-51.
16. Ribeiro D. S., Teixeira D. F., Pontes S. R., Pinto V., De Figueiredo, Montenegro B., y Gomes, Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil, *Food chemistry*, Vol. 143, (2014), 398-404.
17. Sindoni V., Hidalgo L., y Mendez N., El merey (*Anacardium occidentale* L.): La especie frutal de las sabanas Orientales de Venezuela. *Revista UDO Agrícola*, Vol. 9, No. 1, (2009) 1-8.
18. Sindoni, Caldera, Pérez, Marcano, Parra, y Marín, Evaluación de agentes coagulantes para la formulación de jugo a partir de pseudofrutos de merey, *Agronomía Tropical*, Vol. 57, No. 1, (2007), 61-65.
19. García N., Bachaqueo: ¿De quién es la culpa? *El Nacional*, Caracas, Venezuela, domingo 16 de agosto de 2015, Opinión. Disponible en: <http://www.eluniversal.com/opinion/150816/bachaqueo-de-quien-es-la-culpa>.
20. Reglamento Técnico Centro Americano RTCA 67.01.33:06, Industria de alimentos y bebidas procesados, Buenas Prácticas de Manufactura, Principios Generales, Adaptación de CAC/RCP-1-1969,

- Revisión 4-2003, Código Internacional Recomendado de Prácticas Generales de Higiene de los Alimentos. Disponible en: www.codexalimentarius.org.
21. Elguezabal M., Carvajal, Benitez, Jreige, y Moya, Cargas microbianas en productos del merey elaborados en el valle del río Tacal, Cumaná, estado Sucre, Venezuela, *Agronomía Tropical*, Vol. 60, No. 3, (2010), 55-60.
 22. Borjas, M, Producción a escala semi-industrial de una compota a partir del pseudofruto de cauñil (*Anacardium occidentale L.*), Trabajo especial de grado para optar por el título de Magister Scientiarum en Ciencia y Tecnología de Alimentos, Universidad de Zulia, 2015.
 23. Banco Central de Venezuela, Índice Nacional de Precios al Consumidor, reporte de escasez, Abril, 2014. Disponible en: www.bcv.org.ve/c2/indicadores.asp
 24. Cardozo, Localización y Distribución de Planta de la Empresa Pretector LTDA, Facultad de Ciencias Físico-Mecánica, Universidad Industrial del Santander, (2006), 1-203.
 25. NAFINSA, Fundamentos de negocio, Diseño de tus instalaciones de producción, Nacional Financiera Banca de Desarrollo, México, D.F. (2004). Disponible en: https://www.nafin.com/portalnf/get?file=/pdf/herramientas-negocio/produccion1_3.pdf
 26. Llano, Jerez, Medidas y diseño en el trabajo, Trabajo de grado para optar por el título de Magister Scientiarum en Ingeniería Industrial, Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Vice-Rectorado Luis Caballero Mejías, Dirección de Investigación y Postgrado, Núcleo Caracas, (2010), Disponible en: http://ingenieriadeltrabajo042010.wikispaces.com/file/view/Medidas+y+Dise%C3%B1o+del+Trabajo_010610.doc
 27. SUNDEE, Listado de Precios, Superintendencia Nacional para la Defensa de los Derechos Socio Económicos, (2014), Disponible en: www.superintendenciadepreciosjustos.gob.ve/?q=listas-de-precios
 28. Talasila, Vechalapu, y Shaik, Preservation and shelf life extension of cashew apple juice, *Internet J. Food Safety*, Vol. 13, (2011), 275-280.
 29. OMS, Manual sobre Necesidades Nutricionales del Hombre, Organización Mundial de la Salud, Ginebra, (1975), Disponible en: http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/41420/1/9243400614_es.pdf
 30. NESTLÉ, Productos, Compotas Gerber, (2015), Disponible en: <http://www.tubebesano.com.ve/>
 31. HEINZ, Productos, Colados Heinz, (2015), Disponible en: www.coladosheinz.com
 32. Banco Central de Venezuela, Tasas de interés anuales nominales promedio ponderadas de las Instituciones Financieras, Noviembre, 2015, Disponible en: www.bcv.org.ve/cuadros/1/127.asp?id=34

Evaluación de agentes de parada corta en las reacciones de polimerización de la planta PVC II del Complejo Petroquímico Ana María Campos

Lined P. Durán H., Leiza P. Brango G. y Oscar Urdaneta

Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Rafael Urdaneta.
Maracaibo, estado Zulia. Venezuela.

E-mail: Linedrix@hotmail.com, Abrangaleiza@hotmail.com

Recibido: 05-04-2016 Aceptado: 07-06-2016

Resumen

En el Complejo Petroquímico Ana María Campos ubicado en el Estado Zulia se manufactura policloruro de vinilo. La producción de PVC inicia añadiendo al reactor MVC, agua desmineralizada, aditivos y un iniciador; la reacción es exotérmica y se lleva a cabo por un mecanismo de polimerización por suspensión por radicales libres. Esta reacción alcanza una conversión de aproximadamente 80%, en la cual el PVC producido obtiene la calidad adecuada. Al llegar a este punto se agrega un químico denominado agente de parada corta, el cual inhibe los radicales libres activos y evita la polimerización aguas abajo del proceso. En el proceso actual de producción de PVC se utiliza un único agente, creando total dependencia de este producto. Se realizó la búsqueda, selección y evaluación de agentes alternativos de parada corta, no tóxicos y de bajo costo de manera de proponer la sustitución con base a la probable incidencia sobre las propiedades del polímero producido soportándola con una evaluación técnico-económica. Entre éstas: el grado de porosidad, el porcentaje de conversión, el tamaño promedio de partícula, la densidad aparente y el índice de amarillez y blancura. Estas fueron realizadas en el reactor a escala piloto de Indesca. Luego de un análisis con base a las características y propiedades de estos compuestos fueron seleccionados dos productos químicos denominados A y B. Los resultados de conversión en desviación estándar no fueron superiores al 1.86 %. El resto de las propiedades estuvieron en el orden de un máximo de 1.8 % para el grado de porosidad de la resina, 0.55 % para el tamaño promedio de partícula, 0.41 % para el índice de amarillez y de 0.013% para la densidad aparente, mostrando ambos inhibidores ser adecuados como sustitutos del agente actual. El uso de ambos agentes representarán ahorros anuales de 565.200 \$/año para el agente A y de 688.800 \$/año para el agente B.

Palabras claves: PVC, radicales libres, agente de parada corta, polimerización, reacción exotérmica.

Evaluation of short stop in polymerization reactions of the PVC II plant Petrochemical Complex Ana María Campos

Abstract

In the Ana Maria Campos Petrochemical Complex located in Zulia State is manufactured polyvinyl chloride. PVC production MVC initiated by adding to the reactor demineralised water, additives and an initiator; the reaction is exothermic and is carried out by a suspension polymerization mechanism by free radicals. This reaction reached a conversion of about 80%, in which the PVC produced get the right quality. At this point a chemical called short stop agent which inhibits the active free radicals and prevents the polymerization process downstream

added. In the PVC production process by creating a single agent total dependence on this product it is used. Search, selection and evaluation of alternative agents, short stop non-toxic and inexpensive way to propose the replacement based on the likely impact on the properties of the polymer produced supporting it with a technical-economic evaluation was performed. These include the degree of porosity, the percentage conversion, the average particle size; bulk density and yellowness index were evaluated. These were carried out in the reactor Indesca pilot scale. After an analysis based on the characteristics and properties of these compounds they were selected two chemicals called A and B. The results were converted into standard deviation not more than 1.86%. The remaining properties were in the order of a maximum of 1.8% for the degree of porosity of the resin, 0.55% for the average particle size, 0.41% for yellowness index of 0.013% and the bulk density, showing inhibitors both be suitable as replacements for current agent. The use of both agents represents annual savings of \$ 565,200 / year for the agent A and \$ 688,800 / year for the agent B.

Keywords: PVC, free radicals, short stop agent, polymerization, exothermic reaction.

Introducción

En la manufactura de homopolímeros y copolímeros de monómeros olefinicos, y particularmente a partir de haluros de vinilo y vinilideno, uno de los aspectos más importantes es el control de la reacción durante el curso completo de la polimerización. Esto está relacionado directa e indirectamente con factores tales como las exigencias de equipamiento de intercambio de calor (dado que estas reacciones son exotérmicas y producen un aumento de la presión), reacciones de velocidad muy rápida que las hace incontrolables, generación de productos no especificados y otros efectos indeseables que afectan la calidad del producto final. [10].

Acorde con lo anterior, entonces se hace deseable y recomendable introducir algún medio para terminar permanentemente o temporalmente una polimerización, a cualquier tiempo dado. Estas reacciones fuera de control se deben parar muy rápidamente mediante el empleo de lo que se conoce en la literatura técnica como detenciones de emergencia, también conocidos como agentes terminadores de cadena, chain stopper, inhibidores de reacción o agentes de parada corta. Para que el inhibidor sea efectivo, se debe difundir muy rápidamente a través del medio de reacción y en el polímero. A partir de esto, se han empleado diversos inhibidores para terminar la polimerización de monómeros [10]. Algunos de esos agentes han sido ineficaces para la interrupción completa de la reacción o, son efectivos sólo en concentraciones tales que dan como resultado la degradación o decoloración del producto final. Además se ha podido determinar que un exceso del agente de parada corta no es perjudicial para el proceso, ya que no es necesario eliminarlo de la resina por el contrario las cantidades en exceso de este agente funcionan como estabilizadores del polímero y a la vez como agentes antioxidantes reduciendo la posibilidad de degradación de la resina en las aplicaciones posteriores de uso final [10].

La finalidad de esta investigación consistió en la búsqueda, selección y evaluación de otros agentes eficaces de parada corta, no tóxicos, de bajo costo en comparación con el usado actualmente en la planta de PVC II y cuyo uso en el proceso no afectase las propiedades más relevantes del polímero producido tales como el DOP (siendo ésta, la medida del grado de porosidad del PVC), tamaño promedio de partícula, densidad aparente, e índice de amarillez, de manera de proponer la sustitución del utilizado en la actualidad en el proceso industrial de polimerización de PVC y así poder solucionar la problemática que la planta presenta debido a la dependencia de un único producto, haciendo de igual manera una evaluación técnica y económica de los agentes seleccionados.

Fundamentos Teóricos

Polimerización

La unión de muchas moléculas pequeñas para dar origen a moléculas más grandes. Por ejemplo, el cloruro de vinilo se convierte en polí (cloruro de vinilo) [5].

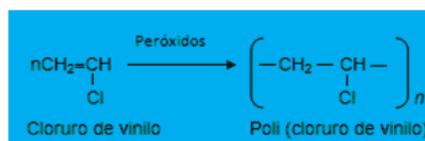


Figura 1. Polimerización de MVC [5].

Proceso de polimerización vía suspensión

El Policloruro de Vinilo (PVC), puede ser manufacturado mediante tres tipos de procesos: suspensión, emulsión y masa. Aproximadamente el 75% del PVC producido a escala mundial es obtenido mediante polimerizaciones en suspensión. En este proceso el MVC es suspendido, como gotas de líquido en una fase continua de agua, mediante la combinación de una agitación vigorosa y agentes de suspensión [14]. La polimerización en suspensión de MVC se realiza en un reactor por carga con agitación, usando uno o varios iniciadores solubles en el monómero orgánico, el cual se selecciona de manera que la velocidad de descomposición coincida con la capacidad de remoción de calor del sistema de reacción. El Monómero se dispersa en la fase acuosa mediante agitación y la presencia de agentes de suspensión; cada gota de MVC actúa como un reactor de polimerización. Los agentes de suspensión, tales como, una celulosa modificada o un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado (PVA) se añaden para evitar la aglomeración de las partículas y para controlar el tamaño y la morfología de las partículas del polímero [3].

Reacción de polimerización mediante radicales libres

Las reacciones de radicales libres generalmente se producen mediante mecanismos de reacción en cadena, utilizando un iniciador con un enlace fácilmente escindible (como Cl_2 , Br_2 , o un peróxido R-O-O-R) para empezar la reacción en cadena. Una reacción en cadena consiste de ciertas etapas; en la fase de iniciación, se genera un reactivo intermediario, en este se produce dos átomos de cloro muy reactivos. Dichos átomos tienen un número impar de electrones de valencia siete, uno de los cuales no está apareado. Al electrón no apareado con frecuencia se le llama radical libre. En la siguiente etapa se da la fase de propagación, en la cual, el reactivo intermediario reacciona con una molécula estable para formar otro reactivo intermediario, permitiendo que continúe la cadena hasta que se termine el suministro de reactivos o se destruya el reactivo intermediario, es decir se forma uno de los productos finales: HCl . La regeneración de un radical libre es característica de un paso de propagación en cadena. Como se produce otro reactivo intermediario, puede continuar la reacción. Finalmente en la fase de terminación, las reacciones laterales que destruyen los reactivos intermediarios que tienden a frenar o detener la reacción. En el paso de terminación se producen menos radicales libres de los que se consumen. Si sucede algo que consuma los radicales libres intermediarios sin generar nuevos, la reacción en cadena se detendrá. Por tanto, las reacciones laterales más importantes en una reacción en cadena son las que consumen los radicales libres [12,13].

Propiedades básicas del PVC

- **Densidad aparente:** es la masa de las partículas de un polvo dividida entre el volumen que ellas ocupan, incluyendo el espacio entre las partículas. Es una medida de volumen libre de la resina en polvo. La densidad aparente depende de la porosidad y de la distribución de tamaño de las partículas [6].

- **Porosidad:** es la cantidad de espacios vacíos en las partículas de la resina. La absorción de plastificante es una medida indirecta de la porosidad, propiedad fundamental del PVC. El polvo de PVC está formado por partículas porosas, lo que le permite absorber diversos tipos de aditivos, que son los que le confieren sus características de desempeño durante su transformación en producto terminado, así como sus propiedades finales [7].

- **Tamaño promedio de partícula:** se basa en el fraccionamiento de una muestra seca de resina en polvo, empleando una serie de tamices o mallas ensambladas verticalmente en orden decreciente de tamaño de abertura desde el tope al fondo. Este parámetro se determina a partir de la fracción en peso de la resina que resulta al hacer pasar el material por tamices con diferentes aberturas de malla. Un alto con-

tenido de partículas gruesas de material facilita el transporte del polvo, disminuyendo la susceptibilidad a la estática así como la posibilidad de obtener granos poco porosos. Sin embargo, tiene la desventaja de reducir la densidad aparente y generar altos esfuerzos para alcanzar la homogenización durante el procesamiento [8,13].

- **Estabilidad térmica:** se basa en el hecho de que éste se descompone a altas temperaturas con liberación de cloruro de hidrógeno (HCL). A mayor masa molecular, se tiene mayor estabilidad térmica. Durante su procesamiento, la resina se degrada al recibir calor y trabajo. La degradación se presenta en forma de amarillamiento y empobrecimiento de las propiedades mecánicas del producto [9].

- **Índice de amarillez y blancura:** es el grado de alejamiento del color de un objeto a partir de un color blanco referencial o de un estado incoloro, hacia el amarillo a condiciones de iluminación y medición estandarizadas [12].

- **Valor K:** es una propiedad del PVC directamente relacionada con las masas molares de la resina y depende principalmente de la temperatura de reacción [11].

Inhibidor de reacción o agente de parada corta

Es un químico que es agregado a un material para reducir o evitar una reacción no deseada tal como la polimerización. Los inhibidores se agregan a muchos materiales que pueden polimerizarse fácilmente cuando están en estado puro. Los niveles de inhibidores en los materiales pueden disminuir gradualmente durante el almacenamiento, incluso a la temperatura recomendada [4].

Metodología experimental

Fase I: Selección de los agentes de parada corta a ser evaluados en el laboratorio

Para la selección de los agentes de parada corta se tomaron en cuenta aspectos químicos como la composición química, origen, costo del producto, apariencia física y toxicidad. En cuanto a la composición química y apariencia física, es importante destacar que no todos los agentes de parada corta son, en estos aspectos, semejantes al producto utilizado en planta, el cual es una amina impedida en estado líquido. Por ejemplo, se tiene conocimiento que estructuras fenólicas han sido consideradas como agentes inhibidores en los procesos de polimerización especialmente en polimerización de PVC en diferentes estados físicos. Además, fue necesario determinar la efectividad de agentes de parada corta en las funciones como inhibidor de radicales libres. Simultáneamente se revisaron algunos estudios que limitan el uso de algunos productos utilizados como inhibidores en la producción de PVC, ya que de acuerdo a estos, se sospecha de efectos sobre la salud en aplicaciones de películas de PVC y de otros plásticos en contacto con alimentos. En relación a los costos, existe una gran diferencia dependiendo del país de origen y del proveedor.

Fase II: Determinación de la influencia de los distintos agentes de parada corta sobre las propiedades físicas de la resina de PVC VIN-140

Para la ejecución de las reacciones de polimerización de PVC fue utilizado el reactor de polimerización a escala piloto de 10 galones de capacidad de Indesca, integrado por una unidad de calentamiento y enfriamiento, un sistema del sello, un tanque de agua, un tanque primario y secundario de MVC, una bomba de vacío, un computador, una unidad de control de procesos, un conductímetro y un pHmetro. El procedimiento del proceso de polimerización incluyó lo siguiente: acondicionamiento del sistema de reacción, cargado del tanque de alimentación, cargado del tanque secundario de MVC, prueba de vacío, reacción de polimerización, secado de la resina y medición del pH de la lechada.

En el laboratorio de Indesca se realizó el análisis de la resina de PVC, siguiendo las normas internacionales establecidas para cada una de las propiedades. Algunas de las más importantes son la densidad aparente (DAP), absorción de plastificante (DOP), índice de amarillez (YI) y tamaño promedio de la partícula (TPP). El análisis de estas propiedades es fundamental para el control de la calidad, deter-

minar la influencia del inhibidor utilizado sobre éstas y el posterior manejo comercial de la resina. Los análisis fueron realizados bajo las condiciones de temperatura y humedad presentadas en del laboratorio de Indesca.

- **Determinación de la conversión:** la conversión de las muestras se calculó como la relación entre la masa de monómero convertida a polímero y la masa de monómero inicial. El porcentaje de humedad de las muestras se determinó por triplicado, empleando una balanza térmica marca OHAUS. La fórmula que permite el cálculo del porcentaje de conversión es:

$$\%Conversion = \frac{m_1 * (1-A)}{m_2} * 100 \quad (1)$$

Dónde:

m1: es la masa de resina luego de filtrada al vacío medida experimentalmente (g).

m2: es la masa de monómero inyectada el reactor (g).

A: es el porcentaje de humedad presente en la muestra/100.

- Densidad aparente (DAP): la densidad aparente de las muestras se estimó según lo establecido en la norma ASTM D1895 – 96 (2010) “Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials”. La fórmula que permite el cálculo de la densidad aparente es:

$$DA = \frac{\text{Peso de la muestra (g)}}{\text{Volumen de la copa (ml)}} \quad (2)$$

Dónde:

DA: es la densidad aparente, en g PVC/ml.

Numerador: peso de la muestra, en g.

Denominador: es el volumen del recipiente de medición, en ml.

- Absorción de plastificante (DOP): el procedimiento experimental empleado obedece a la norma ISO 4608 “Plastics — Homopolymer and copolymer resins of vinyl chloride for general use — Determination of plasticizer absorption at room temperatura”. La fórmula que permite el cálculo de la absorción de plastificante es:

$$P = \frac{M3 - (M1 + M2)}{M2} \quad (3)$$

Dónde:

P: es la absorción del plastificante o porosidad (m/m).

M1: es la masa del tubo de filtración (g).

M2: es la masa de la muestra de PVC (g).

M3: es la masa del tubo de filtración con el algodón, la muestra de PVC y el plastificante absorbido (g).

- Índice de amarillez (YI): la determinación se efectuó de acuerdo a la norma ASTM E313,

(2010) “Standard Practice for Calculating Yelowwness Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates”. Estas determinaciones se realizaron mediante un colorímetro “Hunter Lab LabScan XE”, que puede medir el color de la muestra y expresarlo mediante cualquier conjunto de coordenadas de cromaticidad o índice específico, iluminando la muestra mediante una lámpara de xenón. El cálculo de los parámetros X, Y y Z (valores calculados para el objeto a caracterizar) a partir de un estándar de referencia del sistema CIE (Commission Internationale de L’Eclairage), permitió la estimación directa del índice de amarillez a través del equipo.

- Tamaño promedio de partícula (TPP): el procedimiento para la determinación del tamaño promedio de partícula se describe en la normas ASTM D1921 (2006) “Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials” y la Fondonorma 2202:2006 “Policloruro de vinilo (PVC). Análisis del Tamaño de Partículas determinado por Tamizado Mecánico. El porcentaje en peso de resina retenido en cada malla se determina mediante la siguiente expresión:

$$\%Ret_{TamizX} = \frac{[P_{TX+M} - P_{TX}]}{\text{Peso de muestra final}} \quad (4)$$

Donde:

%Ret. TamizX: material retenido en un tamiz determinado (x) (m/m).

[PTX+M – PTX]: masa del material retenido en el tamiz x.

El peso de la muestra final viene dado por: Peso de Muestra Final = Σ [PTX+M - PTX].

El tamaño promedio de las partículas de las resinas se determina a partir de la ecuación:

$$Dm = \sum P_i \times D_i \quad (5)$$

Donde:

Dm: es el diámetro promedio de partícula de la muestra (μm).

Pi: es el material retenido en el tamiz (o receptáculo): % Ret. Tamiz X.

Di: es el tamaño promedio de partícula del material sobre el tamiz (μm).

Fase III: Evaluación técnica y económica de los agentes de parada corta seleccionados

Para el estudio técnico-económico basado en la selección de los APC se tomaron en cuenta las características, la calidad y la estimación del costo anual de producción de los agente de parada corta. Dentro de las características, un buen APC destruye los radicales libres sin producir especies capaces de reiniciar la polimerización o reaccionar posteriormente con más radicales libres, al mismo tiempo son compuestos químicos utilizados como estabilizadores o antioxidantes. Un buen APC debe ser eficaz para detener la reacción rápidamente y sin afectar de manera significativa al producto de polimerización, dado que los polímeros de cloruro de vinilo están sujetos a degradación térmica. En cuanto a la calidad del agente de parada corta, se destacó la pureza, peso molecular, color, contenido de agua y viscosidad. De igual manera, para una estimación del costo anual de producción se elaboró un cálculo del costo anual de cada uno de los inhibidores; las alícuotas de consumo de cada APC estimadas, para este cálculo, fueron obtenidas de los valores utilizados en las pruebas realizadas a escala piloto en Indesca, esta información permitió estimar el ahorro anual de cada APC tomando como referencia el utilizado actualmente en el proceso de producción de la planta de PVC.

Análisis e interpretación de los resultados

Fase I: Selección de los agentes de parada corta a ser evaluados en el laboratorio

Se seleccionaron los compuestos A y B como posibles agentes de parada corta a ser utilizados a nivel industrial en el proceso de polimerización de PVC.

Tabla 1. Parámetros considerados en la selección de los inhibidores de reacción

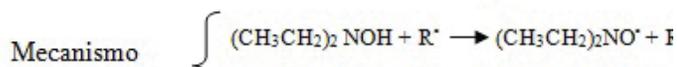
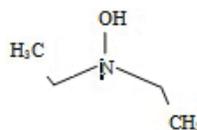
| Agentes de parada corta | Origen | Costo del producto (\$/Kg) | Apariencia física | Toxicidad |
|-------------------------|------------------|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Actual | Francia China | 42 8 | Líquido amarillo claro | No tóxico. Aceptable: no afecta |
| A | EEUU | 10 | Líquido claro ligeramente amarillo | Ligeramente tóxico* |
| B | Venezuela | 3 | Líquido ligeramente amarillo | Ligeramente tóxico** |

(*) Producto aromático. No se conocen referencias relacionadas con daños a la salud.

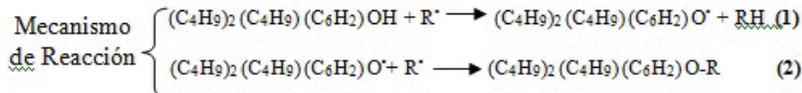
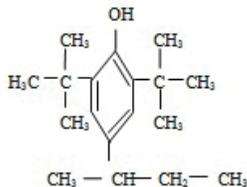
(**) El agente de parada corta (B) se encuentra bajo estudios internacionales para establecer su clasificación de toxicidad para los seres humanos y el ambiente por lo tanto no existe una legislación Venezolana o internacional para determinar su inocuidad. Loyo-Rosales (2004), Inoue (2001), Carlisle EPA (2009).

En la tabla 1, se observa que el agente actual y el agente A provienen de suplidores foráneos mientras que el agente B puede ser adquirido en el mercado nacional lo que representaría una ventaja en caso de ser seleccionado como inhibidor sustituto, incluso considerando su costo. Sin embargo, este último agente a diferencia de los otros dos, ha sido cuestionado por supuestos problemas de toxicidad lo que limitaría su uso a nivel industrial. La diferencia principal se encuentra en que los inhibidores A y B son compuestos de origen aromático con estructuras fenólicas y de pesos moleculares disímiles cuando se comparan con la amina utilizada en el proceso actual. Sin embargo, ambos son antioxidantes y funcionan como agentes promotores de radicales libres capaces de promover el mecanismo de reacción que involucra la donación de hidrógenos que forma parte del radical OH en su cadena que tiene esta función fundamental en el proceso de polimerización por suspensión. En los siguientes esquemas se muestran los mecanismos de reacción propuestos que podrían llevarse a cabo en un proceso de polimerización.

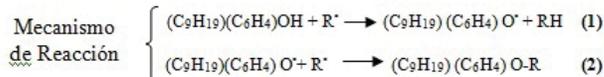
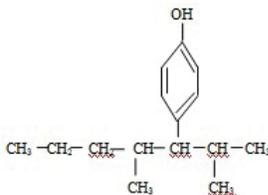
DI-ETIL-HIDROXIL-AMINA (AGENTE ACTUAL) (CH₃CH₂)₂NOH



En la reacción (1) la Dietilhidroxilamina transfiere un hidrógeno al radical creciente deteniendo su crecimiento. En (2) el radical nitróxido generado a partir de la Dietilhidroxilamina es un radical estable y reacciona atrapando otro radical creciente. Ambas reacciones inhiben la polimerización al atrapar la especie radical activa R•.

2,6 DI-TERBUTIL-4-SEC-BUTIL-FENOL (AGENTE A) (C₄H₉)₂ (C₄H₉) (C₆H₂) OH

En la reacción (1) El agente de parada corta A (denominado químicamente 2,6 di-terbutil-4-sec-butil-fenol) transfiere un hidrógeno al radical creciente deteniendo su crecimiento. En (2) el radical fenólico generado a partir de este compuesto es un radical más estable y reacciona atrapando otro radical creciente. Ambas reacciones inhiben la polimerización al atrapar la especie radical activa R•

4-(2,4-DIMETIL-3 HEPTANIL) FENOL (AGENTE B) (C₉H₁₉)(C₆H₄)OH

En la reacción (1) El agente de parada corta B (denominado químicamente 4-(2,4-dimetil-3 heptanil) fenol) transfiere un hidrógeno al radical creciente deteniendo su crecimiento. En (2) el radical fenólico generado a partir de este compuesto es un radical más estable y reacciona atrapando otro radical creciente. Ambas reacciones inhiben la polimerización al atrapar la especie radical activa R•.

Fase II: Determinación de la influencia de los distintos agentes de parada corta sobre las propiedades físicas de la resina de PVC VIN-140

Tabla 2. Valores promediados del monitoreo de las reacciones de polimerización del PVC VIN-140

| Muestra | Temperatura (°C)* | Presión (kPa)* | %Conversión * | Tiempo de isoterma * |
|--------------------------------|-------------------|----------------|---------------|----------------------|
| Reacción 1 (APC Actual) | 57,18 ± 0,0056 | 840,06 ± 0,91 | 77.13 ± 1.17 | 251 ± 3.6 |
| Reacción 2 (APC A) | 57,20 ± 0,0197 | 843,99 ± 1,74 | 74.0 ± 1.86 | 243 ± 1.7 |
| Reacción 3 (APC B) | 57,18 ± 0,0164 | 843,04 ± 1,55 | 76.10 ± 0.94 | 248.3 ± 4.5 |

Tabla 3. Características físicas de la resinaVIN-140

| Muestra | DOP (%) * | DAP(g/cm ³) * | TPP (µm) * | YI (µc) * |
|--------------------------------|-------------|---------------------------|--------------|------------|
| Reacción 1 (APC Actual) | 24.2 ± 0.50 | 0.453 ± 0.013 | 125.7 ± 0.36 | 2 ± 0.17 |
| Reacción 2 (APC A) | 23.1 ± 1.80 | 0.445 ± 0.009 | 123.9 ± 0.40 | 1.9 ± 0.41 |
| Reacción 3 (APC B) | 23.9 ± 0.72 | 0.454 ± 0.009 | 125.3 ± 0.55 | 1.8 ± 0.41 |

(*)Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar

En las tablas 2 y 3, se reflejan los valores promediados de las diferentes reacciones de polimerización y de cada una de las propiedades físicas de la resina para la obtención del PVC VIN-140. Los resultados muestran como los agentes A y B tienen una efectividad similar en todos los parámetros a la del agente actual utilizado en planta. Los valores de cada una de las propiedades se mantienen dentro de los rangos aceptados para el producto mencionado, observándose que las mayores desviaciones se presentan para el inhibidor A, confirmando que ninguna de las desviaciones reportadas son significativas.

Tabla 4. Análisis estadístico general de las propiedades de la resina VIN-140 para la comparación de los agentes de parada corta

| Propiedades físicas de la resinaVIN-140 | Comparación de los Agentes de parada corta | Diferencia de medias | Límites de confianza al 95% | | Decisión (α = 5%) |
|--|--|----------------------|-----------------------------|----------|-------------------|
| | | | Inferior | Superior | |
| Porcentaje de conversión | Actual Vs. A | 3.13 | -3.88 | 6.64 | Igual |
| | Actual Vs. B | 1.023 | -1.38 | 3.43 | Igual |
| Absorción de plastificante DOP (%) | Actual Vs. A | 2.00 | -12.13 | 16.13 | Igual |
| | Actual Vs. B | 10.33 | -19.67 | 40.34 | Igual |
| Densidad aparente DAP(g/cm³) | Actual Vs. A | 0.01 | -0.02 | 0.03 | Igual |
| | Actual Vs. B | -0.002 | -0.03 | 0.02 | Igual |
| Índice de amarillez YI (µc) | Actual Vs. A | 0.03 | -0.69 | 0.76 | Igual |
| | Actual Vs. B | 0.17 | -0.56 | 0.89 | Igual |
| Tamaño de partícula TPP (µm) | Actual Vs. A | 1.83 | 0.97 | 2.70 | Diferente |
| | Actual Vs. B | 0.37 | -0.69 | 1.42 | Igual |

Tabla 5. Intervalos de confianza de las propiedades de la resina VIN-140 para los diferentes agentes de parada corta

| Propiedades físicas de la resina VIN-140 | Agentes de parada corta | Media | Límites de confianza al 95% | |
|--|-------------------------|-------|-----------------------------|----------|
| | | | Inferior | Superior |
| Porcentaje de conversión | Actual | 77.1 | 74.2 | 80.0 |
| | A | 74.0 | 69.4 | 78.6 |
| | B | 76.1 | 73.8 | 78.4 |
| Absorción de plastificante DOP (%) | Actual | 24.2 | 22.9 | 25.4 |
| | A | 23.1 | 18.6 | 27.6 |
| | B | 23.9 | 22.1 | 25.7 |
| Densidad aparente DAP (g/cm ³) | Actual | 0.45 | 0.42 | 0.484 |
| | A | 0.45 | 0.42 | 0.469 |
| | B | 0.45 | 0.43 | 0.478 |
| Índice de amarillez YI (μc) | Actual | 2 | 1.6 | 2.4 |
| | A | 1.9 | 0.9 | 3 |
| | B | 1.8 | 0.8 | 2.9 |
| Tamaño de partícula TPP (μm) | Actual | 125.7 | 124.8 | 126.6 |
| | A | 123.9 | 122.9 | 124.9 |
| | B | 125.3 | 123.9 | 126.7 |

En las tabla 4 y 5 se observan los resultados obtenidos por medio del software SPSS. Se utilizó un método de análisis estadístico denominado prueba "t" para muestras independientes. De acuerdo a dicha prueba se determinó que las medias en su gran mayoría son iguales para las diferentes propiedades. Sin embargo se observó en la propiedad tamaño promedio de partícula, el agente actual Vs. A, que las medias resultaron ser diferentes al 5% de significación. Esto puede deberse a que la resina es susceptible a las condiciones de humedad y temperatura del laboratorio a la cual está sometida, por lo que puede compactarse o formar grumos entre sí o la calibración del equipo pueden haber influido. En general no se observaron diferencias estadísticamente significativas, para un 95% de confianza exceptuando la antes mencionada del TPP.

En los gráficos presentados se observa que los agentes de parada corta tienen una efectividad equivalente en las propiedades estudiadas. El DOP, el porcentaje de conversión, la DAP, el YI y el TPP tuvieron un comportamiento propio, observándose que hay una diferencia que resulta ser no significativa al aplicar la prueba "t" correspondiente por lo cual, la utilización de los agentes de parada corta evaluados A y B en comparación con el actual, no afectan las propiedades del PVC producido.

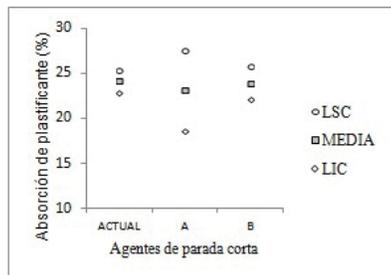


Figura 2. Valores claves correspondientes a la absorción de plastificante de la resina VIN-140 de los agentes de parada corta evaluados.

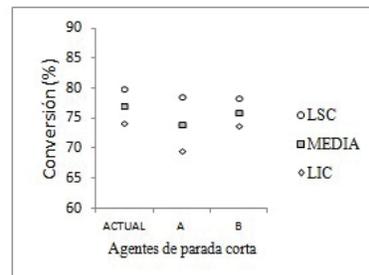


Figura 3. Valores claves correspondientes al porcentaje de conversión de la resina VIN-140 de los agentes de parada corta evaluados.

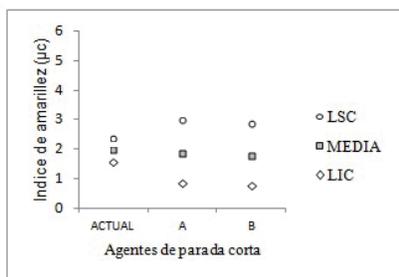


Figura 4. Valores claves correspondientes a la densidad aparente de la resina VIN-140 de los agentes de parada corta evaluados.

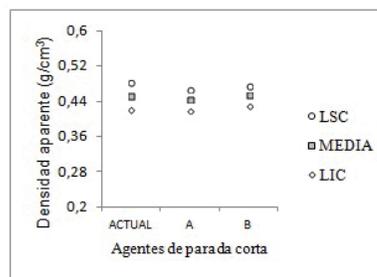


Figura 5. Valores claves correspondientes al índice de amarillez de la resina VIN-140 de los agentes de parada corta evaluados.

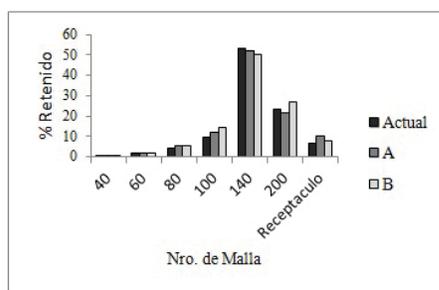


Figura 6. Distribución de tamaño promedio de partícula de la resina obtenida VIN-140 de los tratamientos evaluados.

Fase III: Evaluación técnica y económica de los agentes de parada corta seleccionados

Tabla 6. Parámetros a tomar en cuenta al momento de evaluar la calidad de los agentes de parada corta

| Agentes de parada corta | Pureza (%) | Peso molecular (g/mol) | Color (APHA) | Contenido de agua (%p/p) | Viscosidad (cp.) |
|-------------------------|------------|------------------------|--------------|--------------------------|------------------|
| Actual | 85 | 89.1 | Máx. 200 | 15 | ND(*) |
| A | Aprox. 95 | 262.4 | Máx. 500 | ND(*) | 75 |
| B | Aprox. 95 | 220.4 | Máx. 100 | 0.1 | 295-395 |

(*)Información no disponible

Tabla 7. Estimación de costos de los agentes de parada corta seleccionados

| APC | Alicuota | País proveniente | Costo total (\$/TM PVC) | Costo anual (\$/año) | Ahorro total (\$/ año) |
|---------------|----------|---------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Actual | 3.046 | Francia | 6.18 | 741.60 | 601.20 |
| | | China | 1.17 | 140.40 | |
| A | 3.046 | EEUU | 1.47 | 176.40 | 565.20 |
| B | 3.046 | Venezuela | 0.44 | 52.80 | 688.80 |

En la tabla 7, se resume la estimación de costos para los agentes seleccionados más el utilizado en planta. Con base a una producción anual de 120.000 TM PVC al año, se observa un ahorro en el uso de los inhibidores utilizando el proveedor sustituto del actual indicando que el ahorro sería significativo.

Conclusiones

Fueron seleccionados los compuestos A y B como agentes inhibidores o agentes de parada corta a ser evaluados a nivel industrial acorde con los parámetros considerados. Ambos representan alternativas válidas como inhibidores probables, de acuerdo con las funciones que deberían cumplir como promotores y capturadores de radicales libres, mecanismo de primordial importancia en los procesos de polimerización de PVC en suspensión.

El análisis de los resultados obtenidos de la evaluación de las propiedades físicas de la resina a escala piloto tales como el porcentaje de conversión del monómero en polímero, el grado de porosidad, el tamaño promedio de partícula, el índice de amarillez y la densidad aparente, fueron totalmente satisfactorios para ambos inhibidores seleccionados. Se utilizó como base la producción VINILEN-140, producto esencial dentro de la gama de resinas comerciales con mayor demanda manufacturadas en la planta de PVC.

Estadísticamente no se observaron diferencias significativas en la calidad del producto final manufacturado entre el producto actual y el uso de los inhibidores A y B, cuando se comparan estas propiedades con las del PVC comúnmente producido en planta.

Las diferencias existentes en los parámetros físicos entre los inhibidores A y B con relación al actual son disímiles; no obstante, no son relevantes al momento de la escogencia de un inhibidor, paralelamente, el uso de ambos agentes representan ahorros anuales en el orden de 565.20 \$/año para el agente A y de 688.80 \$/año para el agente B, respecto al costo del agente de parada corta actual.

Referencias Bibliográficas

1. Choi, K. (2009). Continuous processes for radical vinyl polymerization (Manual de polímeros de vinilos). Londres: Taylor & Francis Group.
2. Centro Canadiense de Seguridad y Salud Ocupacional, CCSSA. (2006). Recuperado el 01/07/2015 de Url: <http://www.ccsso.ca/oshanswers/chemicals/reactive/react.html>.
3. Morrison, R. y Boyd, R. (1998). Química Orgánica. (5a ed.). EEUU: Pearson.
4. Norma ASTM D1895 (1996) (2010). "Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability Materials".
5. Norma ISO 4608 (1998). "Plastics Homopolymer and copolymer resins of vinyl chloride for general use. Determination of plasticizer absorption at room temperatura".
6. Norma ASTM D1921, (2006). "Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials".
7. Norma DIN 53381-1. (1983). Testing of plastics; determination of thermostability of polyvinyl chloride (PVC).

8. Norma Covenin 1735. (1999). Policloruro de Vinilo (PVC). “Determinación del número de viscosidad y valor k”.
9. Norma ASTM E313, (2010). “Standard Practice for Calculating Yelowwness Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates”.
10. Semprún, R y Montero, P. Evaluación técnica para alternativas comerciales paralelas al parada corta (Chain Stopper) Informe técnico. Laboratorio de plantas piloto, Maracaibo, Venezuela.
11. Smallwood, P. (1986). “The formation of grains of suspension poly (vinyl chloride)”. Butterworth & Co.
12. Wade, L. (2004). Química Orgánica. (5a ed.). EEUU: Pearson.
13. Wade, L. (1993). Química Orgánica. (2a ed.). EEUU: Pearson.
14. Wieme, J., Marin, G. y Reyniers, M. (2007). Modelling the formation of structural defects during the suspension polymerization of vinyl chloride. *Revista Chemical Engineering Science*. EEUU: Elsevier Science.

Índice acumulado

Nº 1 Julio - Diciembre 2011

Algunas series e integrales con funciones trigonométricas
Some series and integrals with trigonometric functions

Alfredo Villalobos y Glenny García

Control mediante interconexión y asignación de amortiguamiento del sistema mecánico subactuado TORA

Interconnection and damping assignment control of the subactuated TORA mechanical system

Atilio Morillo, Maribel Pérez Pirela, Miguel Ríos y Vivian Acosta

Algunos resultados que envuelven la función hipergeométrica de Wright y el cálculo fraccional
Some results involving fractional calculus and Wright's generalized hypergeometric function

Susana Salinas de Romero y Carlos Segundo Muñoz Valencia

Eficiencia del quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de baja turbidez asociadas a la producción de petróleo

Efficiency of chitosan as coagulant during treatment of low turbidity water associated crude oil production

Yaxcelys Caldera, Yim Rodríguez, Hernando Oñate, Jhosana Prato y Edixon Gutiérrez

Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones

Chitin and Chitosan friendly polymer. A review of their applications

Zulay Mármol, Gisela Páez, Marisela Rincón, Karelen Araujo, Cateryna Aiello, Cintia Chandler y Edixon Gutiérrez

Algunos resultados sobre la función de Bessel de dos índices y un parámetro

Some results on Bessel function of two indexes and one-parameter

Leda Galué y Greilyn Castillo

Generalización fraccional de la ecuación de Schrödinger relacionada a la Mecánica Cuántica

Fractional generalization of Schrödinger equation related to Quantum Mechanics

Shyam Kalla, Ram Kishore Saxena y Ravi Saxena

N° 2 Enero - Junio 2012

Diseño de un equipo de desinfección por luz ultravioleta para el tratamiento de aguas residuales con fines de reutilización

Design of disinfection equipment for ultraviolet light to wastewater treatment with goals of reutilization

Mayra Sánchez, Nellimar Villalobos, Edixon Gutiérrez y Yaxcelys Caldera

Cinética de intercambio iónico bajo control mixto en medio lácteo

Ion exchange kinetics under mixed control in milk

Jorge Alaña, Karina Martínez, José González, Juan Hernández y César García

Contenido de fracciones orgánicas en aguas de producción de petróleo

Organic fractions in water from crude oil production

Edixon Gutiérrez, Yaxcelys Caldera, Leopoldo Ruesga, Cristina Villegas, Roscio Gutiérrez, Ninoska Paz, Edith Blanco y Zulay Mármol

Solitones topológicos: Cúmulos de energía

Topological solitons: Lumps of energy

Ramón J. Cova

Ingeniería Química: Historia y Evolución

Chemical Engineering: History and Evolution

Cateryna Aiello Mazzarri, Zulay Mármol y Araceli Sánchez de Puertas

Comparación de las propiedades que influyen en la combustión entre el fly ash, carbón y diferentes derivados del petróleo

Comparison of the properties that influence in the combustion among the fly ash, coal and different derived of the petroleum

Análí Machado, Cezar García, Yolanda Rincón, Neyma García, José González y Juan Hernández

Nitrobacterias en reactores biológicos rotativos de contacto (RBC) de tres cámaras bajo diferentes cargas orgánicas

Nitrobacteria in three stages rotating biological contactor (RBC) reactors under different organic loads

Julio César Marín, Evelín Castro, Elisabeth Behling, Gilberto Colina, Laugeny Díaz y Nancy Rincón

Generalización de los polinomios de Bernoulli de índice arbitrario complejo

Generalization of Bernoulli polynomials of arbitrary complex index

Ana Isolina Prieto, Josefina Matera, Susana Salinas de Romero y Marleny Fuenmayor

Nº 3 Julio - Diciembre 2012

Criterios para la gestión de los sistemas de inventarios

Criteria for management inventories systems

Alfredo Leal y Karim Oliva

Contenidos curriculares y rendimiento académico de los estudiantes en la Facultad de Agronomía de la Universidad del Zulia

Contents curriculares and academic performance of the students in the Faculty of Agronomy of the University of Zulia

Mary Isabel Urdaneta Portillo, Gladys Sarmiento, José Hernández y Jairo Fernández

Mínimos cuadrados parciales con el método de descenso de mayor pendiente

Partial least square with method of maximum gradient descent

Eddy Jackeline Rodríguez

Usabilidad de entornos virtuales 3D colaborativos en el proceso de enseñanza–aprendizaje

Usability of collaborative 3D virtual environments in the teaching-learning processes

Carlos Arrieta

Desinfección de aguas residuales de una industria avícola para su reutilización

Disinfection of poultry industry wastewater for reuse

Edixon Gutiérrez, Anna Travaglini, Giselle Uzcátegui y Yaxcelys Caldera

Estudio comparativo entre el método de Lemke y el método de los conjuntos activos para programación cuadrática

Comparative study between Lemke's method and the active set method for quadratic programming

Marihebert Leal, Kilkenis Fuenmayor, Javier Bastidas y Susana Salinas

N° 4 Enero - Junio 2013

Comunidades de práctica en la investigación universitaria

Communities of practice in the university research

Sergio de Pool

Representación integral de la función de Bessel de dos índices y un parámetro

Integral representation of the Bessel function of two indexes and a parameter

Leda Galué y Greilyn Castillo

Algunas propiedades de las N – Normas

Some properties of N – Norms

José Sarabia

Biodegradación de queroseno por cultivos de bacterias aisladas de una fosa petrolera en Venezuela

Kerosene biodegradation by bacterial cultures isolated from oil pit in Venezuela

Laugeny Díaz, Beltrán Briceño, Mónica García, Néstor Rosales, Julio Marín, Cateryna Aiello y Ever Morales.

Factibilidad de inserción del Transmilenium como solución a la situación actual del sistema de transporte público de la ciudad de Maracaibo

Feasibility study of the Transmilenium like a solution to the actual public transport situation in the Maracaibo city

Angi Rojas y Marco Hinder

Modelado del secado en capa fina y del presecado al sol a diferentes alturas de la capa de la Lemna obscura del Lago de Maracaibo

Modeling of the thin layer drying and solar predrying at the different layer thicknesses of the Lemna obscura from Maracaibo Lake

Leobaldo Suárez, Alexis Faneite y Alexis Ferrer

Algunos resultados de la subordinación diferencial de Briot – Bouquet de funciones analíticas

Some results on Briot – Bouquet differential subordination of analytic functions

Alka Rao y Shyam Kalla

Nº5 Julio - Diciembre 2013

Biblioteca de diferenciación automática para la máquina virtual de Java

Automatic differentiation library for the Java virtual machine

María E. Portillo Montiel, Nelson Arapé, Gerardo Pirela Morillo

Eficiencia de las semillas Moringa oleifera como coagulante orgánico en la remoción de metales en aguas de baja turbiedad

Efficiency of the moringa oleifera seeds as organic coagulant for metal removal in low turbidity wastewaters

Marielba Mas y Rubí, Sedolfo Carrasquero, Daimarys Martínez, Donaldo Gabriel Mejías, Luis Vargas

Evaluación de la recuperación de vanadio y níquel por lixiviación ácida de las cenizas volantes del aceite combustible

Evaluation of the recovery of vanadium and nickel by acid leaching from oil fly ash

César García, Roselis Rosales, Bianca Feijoo, Juan Hernández, José González, Gabriela Carruyo

Influencia de la relación de aspecto de la geometría vertical en el comportamiento estructural de edificaciones aporticadas de concreto armado

Influence of the aspect ratio of vertical geometry on the structural behavior of framed reinforced concrete...

Oswaldo J. Russián A., Víctor R. Salazar V., Gerardo J. Gutiérrez D.

Análisis numérico computacional de la distribución de temperaturas en una barra

Computational numerical analysis for the temperatures distribution in a bar

Alfredo Villalobos, Antonio Quintero

Validación de un método cromatográfico para la determinación de vitamina A en muestras de leche /

Validation of a chromatographic method for the determination of vitamin A in milk samples

Karelen Araujo, Gisela Páez, Zulay Mármol, Elsy Arenas, Ana Cáceres, Cateryna Aiello Mazzarri

N° 6 Enero - Junio 2014

Sobre una generalización de la función hipergeométrica de Gauss

On one generalization of the Gauss' hypergeometric function

Nina Virchenko

Representación integral de las Eax Xk Yl - funciones de onda

Iryna Aleksandrovich, Nina Virchenko

Algunos resultados sobre la función de Bessel de tres variables

Some results on Bessel function of three variables

Ana Isolina Prieto, Josefina Matera, Leda Galué, Susana Salinas

Integrales y ecuación diferencial que involucran la función de Wright

Integrals and differential equations involving Wright functions

Susana Salinas de Romero, Daniel Meza, Marleny Fuenmayor

Desigualdades integrales fraccionales y sus q-análogos

On fractional integral inequalities and their q-analogues

Sunil Dutt Purohit, Faruk Uçar, R.K. Yadav

Una nueva clase de polinomios q-Apostol-Bernoulli de orden α

A new class of q-Apostol-Bernoulli polynomials of order α

Mridula Garg, Subhash Alha

Algunos resultados que involucran operadores q-integrales fraccionales generalizados de Erdélyi-Kober

Some results involving generalized Erdélyi-Kober fractional q-integral operators

Leda Galué

Revisión de la teoría de Boehmians

Boehmians revisited

P. K. Banerji, Deshna Loonker

Algunas propiedades de las N-normas (II)

Some properties of N-norms (II)

José A. Sarabia R.

Nº 7 Julio - Diciembre 2014

Fermentación en estado sólido: Una alternativa biotecnológica para el aprovechamiento de desechos agroindustriales

Solid state fermentation: A biotechnological alternative for exploitation of agroindustrial wastes

José R. Ferrer G, José L. Machado, Jhanna Brieva

Propuesta de un sistema de seguridad residencial inalámbrico basado en instrumentación virtual

Proposal for a wireless home security system based on virtual instrumentation

Gereli de los Ángeles Gutiérrez Finol

Sistema de facturación vehicular en peajes basado en tecnología de identificación por radio frecuencia (RFID)

Vehicular toll collection system based on radio frequency identification technology (RFID)

Angel D. Larreal M., Georma P. Marachli M.

Determinación del grado de conversión global del jugo de piña en etanol por medio de la fermentación alcohólica

Determination of the conversion degree of pineapple juice through alcoholic fermentation

Briceida C. Fernández A., Maite V. Gómez S., José R. Ferrer G, Marisela Rincón

Modelo matemático para la evaluación de parámetros hidráulicos de un reactor anaerobio de flujo ascendente a escala piloto (RAFAep)

Mathematical model for evaluating parameters of a hydraulic upflow anaerobic reactor pilot scale (RAFAep)

Gabriel Arguello, Gerardo Aldana, Jhonny Perez

Dispersión gelatinosa de huesos bovinos para la clarificación de aguas con baja turbidez

Bovine bone gelatinous dispersion for clarification of water with turbidity low

Lorena Fuentes, Yolimar Aguilar, Yaxcelys Caldera, Iván Mendoza

Nanocompuestos basados en arcilla y mezclas heterogéneas de termoplásticos. Una revisión

Nanocomposites based on clay and heterogenous blends of thermoplastics. A review

Helen Inciarte, Haydée Oliva

Nº 8 Enero Junio 2015

Análisis, diseño y simulación del sistema subactuado Pendubot

Analysis, design and simulation of Pendubot subactuated mechanical systems

Atilio Morillo y Maribel Pérez Pirela

Remoción de arsénico presente en oil fly ash por lixiviación ácida

Arsenic removal from oil fly ash by acid leaching

José González, Julissa Arguelles, Milagros Ojeda, Juan Hernández, Gabriela Carruyo y Cezar García

Sistema de control en modo deslizante para regular la posición y la velocidad de un motor de corriente directa

Sliding mode control to regulate the speed and position of a motor of direct current

Ernesto Cornieles y Jacobo Ramírez

Evaluación fisicoquímica y fitoquímica de Granada (*Punica granatum L.*)

Evaluation of physical and phytochemical properties of the granada (*Punica granatum L.*)

Johana Raga, Zulay Marmol, Evelyn Pérez, Gisela Páez y Karelen Araujo

Cuantificación y caracterización de los residuos de alimentos del Comedor Central Estudiantil de la Universidad del Zulia

Quantification and characterization of food residues from the Student Central Dinning of the University of Zulia

Karina Martínez, John Sánchez, Yuleidi Raga, Zulay Marmol, Elsy Arenas y Cateryna Aiello

Modelado de problema de regresión lineal con método Cuasi-Newton

Modeling linear regression problem with Quasi-Newton method

Eddy Rodríguez

Efecto de las condiciones de hidrofobización de una arcilla natural sobre su distribución y dispersión en mezclas de poliestireno/polibutadieno/estireno

Effect of the hydrophobization conditions of natural clay on its distribution and dispersión in polystyrene/polybutadiene/styrene blends

Ida González, Haydee Oliva, Ysabel Cedeño, Helen Inciarte, Diana Soto y Eliezer Velásquez

Estudio del comportamiento de las redes sónicas de alta velocidad

Study of performance of the sonic high speed networks

Luis Rojas

Nº 9 Junio - Diciembre 2015

- Onda de propagación TE en una microcinta abierta con dos dieléctricos
TE propagation wave in an open microstrip with two dielectrics
Augusto Galo. 11
- Lixiviación diferenciada de metales mayoritarios de cenizas volantes.
Differentiated leaching of majoritarian metales from fly ash
Juan Hernández, José González, Gabriela Carruyo y Cezar García. 19
- Control y telemanipulación a distancia de un sistema multivariable.
Control and remote accessing of a multivariable system
Ernesto Cornieles, German Gutiérrez y Jacobo Ramírez. 33
- Aprendizaje constructivista para el análisis de estructuras mediante el uso de un entorno virtual.
Constructivist learning for the analysis of structures by using a virtual environmental.
Evelyn Marín 41
- Análisis de la emisión y dispersión del dióxido de nitrógeno en un sector de alto flujo vehicular.
Analysis of the emision and dispersion of nitrogen dioxide in areas of high vehicular traffic.
Alberto Córdova, Anali Machado, Neyma Garcia, Gilberto Colina y Cezar García. 51
- Teorema para la función de Bessel generalizada que involucran polinomios de Hermite.
Theorems for the generalized Bessel function that involving Hermite polynomials.
Josefina Matera, Ana Isolina Prieto, Leda Galué y Susana Salinas de Romero. 61
- Aporte nutricional de un biosólido avícola obtenido en un proceso de digestión aerobia sobre un cultivo de cebollín.
Nutritional contribution of a poultry biosolids obtained in a process of aerobic digestion on the growing of green onion.
Leopoldo Ruesga, María Ocando, Miguel López, Enyris Gutiérrez, Yaxcelys Caldera y Edixon Gutiérrez. 71
- Opuntia ficus-indica y Opuntia wentiana: estudio comparativo sobre su efectividad como coagulantes en la clarificación del agua.
Opuntia ficus-indica and Opuntia wentiana: comparative study on its effectiveness as a coagulant in water clasification.
Yolis González, Lorena Fuentes, Ivana Mendoza y Yaxcelys Caldera. 81

Normas para la presentación de artículos

1. La Revista Tecnocientífica URU es una revista digital arbitrada de la Universidad Rafael Urdaneta cuyo propósito es dar a conocer trabajos científicos originales e inéditos en las áreas de Ingeniería (Química, Civil, Eléctrica, Computación, Telecomunicaciones, Industrial y Producción Animal, entre otras.

2. Tipos de trabajos

Se aceptaran para la publicación artículos científicos inéditos, esto es, que no hayan sido enviados o publicados en otro órgano de divulgación científica con anterioridad, con un máximo de quince (15) páginas y escrito en MICROSOFT OFFICE WORD. Se deben consignar tres copias y un CD-ROM del artículo.

2.1 Artículos de actualización científica que resuman el “Estado del Arte” de las áreas de la revista, con un máximo de quince (15) páginas.

2.2 Artículos de reflexión sobre un tema específico de las áreas de la revista, desde una perspectiva analítica, interpretativa o crítica del autor, recurriendo a fuentes originales.

2.3 Artículos de revisión: documentos donde se analizan, sistematizan e integran los resultados de investigaciones, publicadas o no, sobre una temática especializada de las áreas de la revista.

2.4 Artículos de discusión: documentos que presentan el debate de afirmaciones realizadas en artículos anteriores.

2.5 Artículos de invitados especiales con un máximo de quince (15) páginas.

2.6 Notas técnicas: sobre mejoras de procesos en ingeniería, resultados de investigaciones derivadas del ejercicio profesional en ingeniería y ciencias afines, con un máximo de ocho (8) páginas.

3. La portada debe contener

3.1 Título del trabajo en español e inglés en letras mayúsculas y minúsculas.

3.2 Nombre(s) del autor(s), 6 autores como máximo y su dirección institucional(es) completa(as) (dirección postal, correo electrónico).

3.3 Resumen del trabajo en español e inglés (abstrac) con un máximo de doscientas (200) palabras.

3.4 Palabras clave en español e inglés (key words) con un máximo de cinco (05) palabras.

4. Normas de estilo

4.1 El orden a seguir para el artículo es: portada, resumen (en español e inglés), introducción, fundamentos teóricos, parte experimental, resultados, discusión de resultados, conclusiones, agradecimiento y referencias bibliográficas.

4.2 El artículo debe escribirse en estilo Times New Roman tamaño 12, el título tamaño 16 y las figuras, tablas y texto subordinados tamaño 10.

4.3 El interlineado debe ser doble espacio a excepción del resumen, agradecimiento y referencias bibliográficas que van a un espacio.

4.4 El nombre de cada sección se escribirá en negritas. Estos deberán estar centrados.

4.5 El nombre de las subsecciones se escribirá en negritas a la izquierda del texto y en mayúsculas y minúsculas.

- 4.6 Las figuras, fotografías, diagramas y gráficos deben denominarse como figuras y estas deben ir numeradas con números arábigos, así como las tablas. Además, deben incluirse dentro del texto correspondiente y con su respectiva leyenda.
- 4.7 La redacción de los trabajos puede ser en español o inglés.
- 4.8 Las fotografías, imágenes, mapas y figuras incluidas en el documento se anexaran también por separado en el CD-ROM con excelente calidad.
- 4.9 Las fotografías deben estar en blanco y negro, bien contrastadas y brillantes de un ancho máximo de 9,5cm.
- 4.10 Todos los símbolos matemáticos deben ser escritos en forma clara y legible, con los subíndices y superíndices ubicados correctamente.
- 4.11 Deben ser numeradas todas las ecuaciones matemáticas en forma consecutiva con números arábigos entre paréntesis y ubicados en el margen derecho.
- 4.12 Las citas dentro del documento se escriben con el nombre de sus autores seguido con un número entre corchetes que corresponde a la referencia.
Ejemplo: García [1], L Moreno [3, Pág. 19-24] o ubicando el número de la referencia sin colocar autor [4], si son 3 o más autores se escribe K. Nishimoto et al. [2].
Las referencias bibliográficas de artículos de revistas deben contener autor(es) si tiene varios autores separarlos con comas, título de la revista, volumen y número, año de publicación (entre paréntesis) y páginas. Solo deben incluirse referencias bibliográficas con autores totalmente identificados y se escribirán por orden de aparición de las citas.
Ejemplo: García C., Marín j., Alaña J., Martínez K. y Faria J., Modelo de Nernst-Planck aplicado a la cinética de intercambio iónico del sistema PO₄(-3)- Cl(-1) en leche, Rev. Tec. Ing. Univ.Zulia, Vol. 30, N°. 3, (2007), 236-243.
Los libros se escriben: apellido e inicial del autor(es) con mayúsculas y minúsculas.
Ejemplo: Nishimoto K. (Editor), Fractional Calculus and its Applications, Nihon University, Tokyo (1990).
- 4.13 En los artículos deben emplearse unidades del Sistema Internacional: metro (m), kilogramos (Kg), Segundo (s), entre otras.

5. Arbitraje

- 5.1 El trabajo, recibido por el Editor(a), será enviado al Comité Editorial para su revisión y consideración de tres árbitros.
- 5.2 El método de arbitraje que sigue la revista es de tipo “doble ciego”, que consiste en que tanto los árbitros como los autores desconocen sus respectivas identidades.
- 5.3 Los trabajos serán evaluados de acuerdo a los siguientes criterios: claridad, originalidad del contenido, aportes al campo de conocimiento, coherencia del discurso, adecuada organización interna, calidad de las referencias bibliográficas, adecuada elaboración del resumen y pertinencia del título.
- 5.4 En caso de recibir observaciones por parte de los árbitros, estas serán enviadas al(los) autor(es) para su corrección. Después de realizar las correcciones, los autores devolverán la versión corregida en un CD-ROM, así como un original impreso y tres copias.
- 5.5 Las pruebas de imprenta serán enviadas a los autores para la revisión final del artículo.
- 5.6 Cuando el trabajo sea aceptado los autores serán informados del tiempo aproximado de publicación. Si el trabajo es rechazado los autores podrán remitir al Editor(a) Jefe una comunicación exponiendo argumentos a favor de su artículo. El Comité Editorial considerará las acciones a tomar.
- 5.7 Cada autor principal de los artículos publicados recibirá gratuitamente una (1) revista y cinco (5) separatas.

6. Consideraciones finales

- 6.1 Los conceptos u opiniones emitidos en los artículos, serán de exclusiva responsabilidad de los autores.
- 6.2 El Comité Editorial se reserva el derecho de los arreglos de estilo que considere conveniente.
- 6.3 Bajo ninguna circunstancia, la revista devolverá los originales (Impreso y CD-ROM) de los artículos enviados par su consideración.
- 6.4 Lo no previsto en las presentes normas será resuelto por el Comité Editorial.

Guidelines for Submitting Articles

1. URU techno-scientific journal is an arbitrated digital journal of the Rafael Urdaneta University, whose purpose is to publish scientific papers in the areas of engineering (Chemical, Civil, Electrical, Computer, Telecommunications, Industrial, Animal Production, etc.).
2. **Types of articles**

Articles will be accepted for publication which have not been submitted or published in other scientific journals, and should have a maximum of fifteen (15) pages, and written in MICROSOFT OFFICE WORD. Three copies should be submitted along with a CD-ROM containing the article.

 - 2.1 Scientific articles that summarize the "state of the art " in areas of interest for the journal with a maximum of fifteen (15) pages.
 - 2.2 Reflection articles on specific issues covered by the magazine, from an analytical, interpretative or critical viewpoint of the author, and based on original sources.
 - 2.3 Review articles which analyze, systematize and integrate results, published or unpublished, on specific issues covered by the magazine.
 - 2.4 Discussion articles: A document that presents the debate of assertions published in previous articles.
 - 2.5 Articles by special guests with a maximum of fifteen (15) pages long.
 - 2.6 Technical notes on process improvements in engineering, results of research obtained from professional practice in engineering and related fields, with a maximum of eight (8) pages.
3. **The front page must contain**
 - 3.1 Title of paper in English and Spanish, in uppercase and lowercase letters.
 - 3.2 Author's name , maximum of 6 authors and full institutional address or addresses (postal address, e-mail).
 - 3.3 Abstract in Spanish and English with a maximum of two hundred (200) words.
 - 3.4 Key words in Spanish and English with a maximum of five (5) words.
4. **Text guidelines**
 - 4.1 The sequence for the article should be as follows: title, abstract (in English and Spanish), introduction, theoretical foundations, experimental part, and discussion of results, conclusions, acknowledgements and references.
 - 4.2 Article should be written in 12 point Times New Roman, and 16 point for the title, and figures, tables and subordinate text should use 10 point. Interlining should be double space; abstract, acknowledgments and references should be single space.
 - 4.3 The heading of each section should be centered and written in boldface letters.
 - 4.4 Subsections headings should be written in boldface letters on the left of text and in upper and lower case letters.
 - 4.5 Figures, photographs, diagrams and charts should be labeled as figures, and numbered with Arabic numerals, as well as tables. They should be included within the corresponding text along any explanation.
 - 4.6 The article draft should be in Spanish or English.
 - 4.7 Photographs, images and figures included in the document should be annexed separately on a CD-ROM of excellent quality.

- 4.8 Photographs must be in black and white, with good contrast and brightness, with a maximum width of 9.5 centimeters.
- 4.9 Mathematical symbols should be written clearly and legibly, with subscripts and superscripts correctly located.
- 4.10 Mathematical equations should be numbered sequentially with Arabic numerals within parentheses and placed on the right margin.
- 4.11 Quotations within the document should be written with the author's name followed with a number inside brackets that corresponds to the reference. Examples: García [1], L. Moreno [3, pages 19-24] or, if there are three or more authors, the reference number without the author's name [4], and written as K.Nishimoto et al. [2].
- 4.12 Bibliographic references to journal articles should include author (s) name (s); if it has multiple authors, their names should be separated by commas, title of journal, volume and number, year of publication (in parentheses) and page numbers. Bibliographical references should be included only when authors are fully identified and they will be written in order of appearance of the quote. Example: Garcia C., Marin J., Alaña J., Martinez K y Faria J., Model of Nernst-Planck applied to the ion exchange kinetics of the PO₄ (-3)-Cl(1) system in milk, Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia, vol. 30, N° 3, (2007), 236-243.
Books references should be written: surname and initial of the author (s) name (s) in uppercase and lowercase letters.
Example: Nishimoto K. (editor), Fractional calculus and its applications, Nihon University, Tokyo (1990).
- 4.13 Articles should use the International System Units: meter (m), kilogram (kg), second (s).

Evaluation

- 5.1 Articles received by the Editor (s) will be submitted to the Editorial Committee for review and consideration of three arbitrators.
- 5.2 The evaluation method followed by the Journal is of the "double blindness" type; neither the arbitrators nor the authors know their respective identities.
- 5.3 The works submitted will be evaluated according to the following criteria: clarity of language, originality of contents, contributions to the field of knowledge, coherence, adequate internal organization and quality of bibliographic references, appropriate elaboration of the abstract and relevance of title.
- 5.4 In case of observations from the referees, these will be forwarded to the author (s) for corrections. After making corrections, the authors should return the corrected version on a CD-ROM, as well as an original of the reviewed work and three copies.
- 5.5 Press proof will be sent to authors for final review of the article.
- 5.6 When the work is accepted, authors will be informed of the approximate date of publication. If the work is rejected, the author may submit a communication to the Editor in Chief presenting his arguments in favor of the article. The Editorial Committee will consider the actions to take.
- 5.7 Each author will receive one (1) free copy of the journal volume and 5 reprints.

Final considerations

- 6.1 Concepts or opinions expressed in articles shall be the sole responsibility of the authors.
- 6.2 The Editorial Committee reserves the right for any format changes that considers convenient.
- 6.3 Under no circumstances, the magazine will return the original of the articles (print and CD-ROM) submitted for consideration.
- 6.4 Questions not answered by these guidelines shall be resolved by the Editorial Committee.

Revista Tecnocientífica URU N° 10
Maracaibo, Venezuela