

Capítulo 9

Una tarea de analítica social de aprendizaje basada en métodos espectrales y minería semántica para detectar comunidades eco-conectivistas

Mosquera, Diego^{1*}; Aguilar, Jose^{2,3}

¹Centro de Investigaciones en Informática y Tecnologías de la Computación, Universidad de Guayana
Ciudad Guayana, CA 8050, Venezuela.

²Centro de Estudios en Microelectrónica y Sistemas Distribuidos, Universidad de Los Andes
Mérida, CA 5101, Venezuela.

³Escuela Politécnica Nacional, Universidad Técnica Particular de Loja
Quito, Ecuador.

*dmosquera@uneg.edu.ve

Resumen

Las comunidades eco-conectivistas son grupos de individuos de características similares, que emergen en un proceso de aprendizaje conectivista dentro de un dominio acotado llamado ecología del conocimiento. En este artículo proponemos una tarea de analítica social de aprendizaje, para detectar comunidades eco-conectivistas, usando minería semántica sobre redes sociales y métodos espectrales sobre grafos. Los vértices del grafo representan individuos en un entorno eco-conectivista, y las aristas representan las relaciones entre individuos. En particular, usamos técnicas de minería semántica, y la noción de espacio métrico, para caracterizar comunidades a partir de un modelo de interacciones enriquecido con información semántica. Basados en estas dos tareas, se especifica un algoritmo de analítica social de aprendizaje, que permite la configuración de ecosistemas de aprendizaje descritos por un modelo semántico de interacción. Finalmente, se evalúa el rendimiento de la tarea de analítica, y la complejidad computacional asociada.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

Una red social describe un sistema de relaciones entre individuos de una sociedad o grupo. En Internet, las redes sociales se forman a través de aplicaciones que prestan servicios en línea para establecer relaciones sociales de acuerdo a criterios de similitud, afinidad, amistad, parentesco o intereses comunes. Existen diferentes tipos de redes sociales, las cuales suelen clasificarse en Redes Sociales Horizontales (RSH) y Redes Sociales Verticales (RSV). En una RSH se permite la libre participación, proporcionando una herramienta de interacción de propósito general (e.g. Facebook, Twitter, Google+, etc.). Una RSV está dirigida a un público determinado, son especializadas, de carácter temático, y los individuos se suscriben guiados por un interés común (e.g. LinkedIn, Dogster, Lectoria, Blog temáticos, etc.) (Marmota, 2015).

Las interacciones entre individuos de una red social, cualquiera sea su naturaleza, genera un gran volumen de datos, cuya interpretación y análisis pueden transformarse en un recurso de gran valor organizacional (Freeman, 2006). El análisis de datos en medios sociales (análisis de datos reticulares), o minería de redes sociales como también se le conoce, permite a las organizaciones (empresas, gobierno, universidades, etc.), utilizar los datos de interacción en redes sociales con el propósito de encontrar patrones ocultos en los datos para extraer nuevo conocimiento, y con ello enriquecer el proceso de toma de decisiones.

Un modelo de analítica de redes sociales debe estar compuesto de tres elementos fundamentales (Aguilar y col., 2016): 1) la fuente de datos (de RSH o RSV), 2) el objetivo del análisis y 3) las tareas de analítica de datos asociadas. La fuente de datos normalmente se refiere a los registros de actividad de los usuarios en la Web. El objetivo describe el tipo de conocimiento que se desea extraer de la fuente de datos luego de su procesamiento. Finalmente, las tareas de analítica de datos definen la metodología y las técnicas para capturar, procesar, transformar y analizar los datos, de acuerdo al objetivo del modelo.

Desde la perspectiva de la analítica de datos, las redes sociales se representan a través de grafos. Una de las principales características de los grafos que representan sistemas reales son las comunidades o agrupamientos. Tales agrupaciones o comunidades pueden considerarse como elementos independientes de un grafo, y formalmente como un subconjunto del conjunto inicial. Con esto en mente, un objetivo común en un modelo de analítica de redes sociales es la detección de comunidades (Massouli, 2014). Una comunidad se refiere a ciertos individuos de la red social, conceptualmente auto-organizados de acuerdo a características comunes, y procedimentalmente detectados como subgrupos emergentes de conexiones densas. La detección de comunidades puede aportar conocimiento a una organización en múltiples dimensiones: modelos de trabajo colaborativo, preferencias de sus clientes, cargas de trabajo, elementos atractores, entre otros.

Por ejemplo, científicos del Instituto Politécnico Rensselaer han utilizado la analítica de redes sociales con detección de comunidades para demostrar el punto de inflexión para la difusión de ideas. El estudio concluye que si el 10 por ciento de la población tiene una creencia inquebrantable, ésta creencia sería adoptada por la mayoría de la sociedad (SCNARC, 2015).

Uno de los subcampos de la analítica de redes sociales en los que la detección de comunidades ha recibido mayor interés científico es la Analítica Social de Aprendizaje (ASA). El propósito general de la ASA es la comprensión de los procesos de aprendizaje en desarrollo y la optimización de los entornos en los que se producen (e.g. RSV en MOOC o en sistemas de gestión de aprendizaje). En la ASA las comunidades son vistas como ecosistemas de aprendizaje (Mediani y col., 2016) y son comúnmente organizadas como grupos homogéneos (basado en criterios de similitud) en espacios colaborativos. Luego, a través de alguna herramienta computacional como E-MEMORAe (Abel y col., 2009) o ARMAGAeco-c (Mosquera y col., 2015), se prestan servicios personalizados de enseñanza/aprendizaje a través de técnicas de recomendación.

El eco-conectivismo es una especificación computacional para la optimización de procesos de aprendizaje conectivistas a través de la detección de comunidades libres de solapamiento en RSV acotados (e.g. MOOC o sistemas de gestión de aprendizaje) orientados al trabajo colaborativo (Mosquera y col., 2015). Estas comunidades son llamadas ecosistemas de aprendizaje, y el entorno donde son desarrollados se denomina ecología del conocimiento. Cada individuo en la ecología es representado por su Entorno Personal de Aprendizaje (EPA), y cada EPA mantiene una estructura dinámica denominada Red Personal de Conocimiento (RPC). Una RPC representa el grafo de interacción de un individuo particular con el resto de los individuos de la ecología. El eco-conectivismo se basa en un proceso de tres etapas: configuración, estabilización y unificación (Mosquera y col., 2015). En la etapa de *configuración* se describe un proceso de minería Web de uso para detectar ecosistemas de aprendizaje. En la etapa de *estabilización* se utilizan los parámetros de evaluación del conocimiento conectivo para determinar los ecosistemas aptos y no-aptos de la ecología del conocimiento. En la etapa de *unificación* se lleva a cabo un proceso de migración de los EPA presentes en ecosistemas no-aptos a ecosistemas aptos, y se especifica el uso de técnicas de filtrado colaborativo para facilitar el proceso de inserción de los EPA en ecosistemas aptos. El proceso de optimización eco-conectivista es modelado por un ciclo autonómico de tareas de analítica de datos (Aguilar y col., 2016). Durante un proceso de aprendizaje, cada fase del eco-conectivismo es ejecutada secuencialmente por el ciclo autonómico. El objetivo final del modelo es la configuración de una ecología del conocimiento compuesta exclusivamente por ecosistemas de aprendizaje aptos.

Un aspecto importante a considerar cuando se trabaja con algoritmos para la detección de comunidades es la propiedad de dinamismo (Porto, 2014). La mayoría de los estudios relacionados con comunidades definen algoritmos de detección de comunidades sobre redes con estructuras estáticas (que no varían en el tiempo), lo que los hacen poco útiles para ser aplicados sobre redes sociales, las cuales son de naturaleza dinámica por definición (Wigand y col., 2010). En una red social pueden aparecer y desaparecer conexiones de manera espontánea, se pueden dividir, mezclar, aumentar y disminuir comunidades de acuerdo a la dinámica de las interacciones (Lima y col., 2016).

Teniendo en cuenta lo anterior, en este artículo proponemos la incorporación de la propiedad de dinamismo en la fase de configuración del eco-conectivismo y el desarrollo de una tarea de ASA para la detección de ecosistemas de aprendizaje. En particular, combinamos el uso de métodos espectrales sobre grafos y técnicas de minería semántica de uso Web para detectar comunidades eco-conectivistas basadas en la interacción. Las comunidades eco-conectivistas son grupos de aprendices de características similares, que emergen en un proceso de aprendizaje conectivista dentro de un dominio acotado llamado ecología del conocimiento. En nuestro modelo, los aprendices son llamados nodos o vértices y las conexiones (interacciones) entre ellos son llamados aristas.

El resto del artículo está organizado de la siguiente manera. En la sección 2 introducimos algunos trabajos relacionados con detección de comunidades en redes sociales. En la sección 3 se presenta el propósito de la detección de comunidades en el eco-conectivismo. En la sección 4 se describen los detalles del algoritmo. En la sección 5 presentamos la discusión de los resultados. Finalmente, en la sección 6, las conclusiones del estudio.

2 Trabajos relacionados

Las redes sociales han sido objeto de estudio para diferentes propósitos. Dos de las áreas que más han obtenido provecho de las redes sociales son la mercadotecnia y el aprendizaje humano (análisis de modelos emergentes de aprendizaje). En los últimos años se ha desarrollado investigación acerca de cómo representar las redes sociales y cómo extraer información de interés para detectar comunidades de usuarios. Es así como la analítica social de datos se ha transformado en un paradigma científico de análisis, que agrupa técnicas tanto de extracción, transformación y carga de datos, como de análisis basado en métodos estadísticos (e.g. descriptivos y predictivos) y métodos computacionales (e.g. aprendizaje automático supervisado y no supervisado).

Los algoritmos de detección de comunidades son una herramienta fundamental para descubrir principios organizacionales en redes. Los algoritmos actuales utilizados para la detección de comunidades utilizan dos tipos de fuentes de información: la estructura de la red y los atributos o

propiedades de los nodos. Sin embargo, estudios dirigidos al análisis de redes sociales, han demostrado que los atributos relacionados con las conexiones son una fuente de información importante para la detección de comunidades y, por tanto, deben desarrollarse técnicas o estrategias que consideren la semántica de la interacción como un parámetro del proceso de detección. En una red social, los intereses de una comunidad pueden ser detectados analizando el discurso o la conversación que se mantiene entre los usuarios, el sentimiento y el tono conversacional (información representativa de los temas que se comparten). En computación, existen diversas técnicas que permiten hacer análisis del discurso; algunas de ellas asociadas al análisis léxico/sintáctico, la minería de texto para análisis semántico y otras más modernas relacionadas con el procesamiento del lenguaje natural.

En esta sección presentamos un resumen de los principales trabajos relacionados al problema de detección de comunidades. Iniciamos con propuestas orientadas exclusivamente por la topología de la red. Seguidamente mencionamos algunos trabajos que relacionan topología con propiedades en los nodos. Luego, presentamos una propuesta interesante que incorpora información en los enlaces para enriquecer el proceso de detección de comunidades. Finalmente, mencionamos algunos trabajos relacionados con la detección de comunidades en redes sociales orientadas al aprendizaje humano, tema central de este artículo.

En el análisis de redes sociales, una comunidad puede ser vista como algún tipo de sub-estructura cohesiva tal como subgrafos densos, regiones densas o cliques densos en grafos subyacentes, potencialmente observables en una red (social). Estas sub-estructuras densas imponen restricciones en la definición de comunidades. Por ejemplo, distancia entre un par de vértices, tamaño de vecindad de nodos, entre otras. En este sentido, se encuentran propuestas como la de (Gibson y col., 2005), para descubrir subgrafos densos dentro de grafos de grandes magnitudes; (Abello y col., 2002) para la detección de cliques en grafos masivos y el algoritmo propuesto en (Zeng y col., 2010) para detectar cliques en bases de datos de grafos usando minería de datos. Sin embargo, estas técnicas están diseñadas para el procesamiento de grafos genéricos y no para casos particulares relacionados con las redes sociales. Algunos trabajos para detección de comunidades en redes sociales han sido recopilados en (Tang y col., 2010), donde se presentan enfoques basados en criterios de centralidad (de nodos, de grupos y de redes). En (Newman y col., 2004) se presenta un algoritmo que detecta comunidades a través de un proceso de eliminación progresivo de enlaces que no utiliza medidas para determinar enlaces importantes. No obstante, estos enfoques se centran en el orden topológico del grafo y no considera atributos en los nodos ni semántica de interacción entre nodos.

En (Yang y col., 2009), se presenta un algoritmo de detección de comunidades en redes sociales que utiliza una combinación de enlaces y atributos con fines de agrupamien-

to. Existen múltiples trabajos en esta dirección. Sin embargo, la mayoría de estos enfoques se centran en atributos sobre los vértices y no sobre las aristas de la red.

Como explica (Wasserman y col., 1994), el análisis de redes sociales debe ser centrado en las relaciones. Las relaciones entre actores pasa a ser la materia prima fundamental para organizar el comportamiento social de actores. El punto de análisis deja de ser el individuo (egocéntrica) y pasan a serlo las relaciones. En este sentido, uno de los trabajos más recientes, considerado motivador del nuestro, es presentado por (Lima y col., 2016), el cual propone un enfoque para la detección dinámica de comunidades usando atributos sobre los enlaces (aristas) en una red social. Los atributos son calculados a través de una técnica de análisis de comentarios (análisis del discurso) basada en el número de ocurrencia de palabras claves. Para la detección de comunidades utiliza el concepto de redes libres de escala y propiedad de conexión preferencial aplicando el modelo de Barabasi-Albert. Sin embargo, encontramos dos debilidades importantes en la propuesta: 1) una caracterización muy simple del atributo de enlace, con poca expresividad semántica y 2) una ejecución iterativa del algoritmo para la detección de k -comunidades ($k > 1$), no aseguraría comunidades libres de solapamiento.

En cuanto a los trabajos relacionados con el aprendizaje humano, en (Cruz y col., 2015) se presenta un análisis sobre la participación de usuarios de entornos MOOC cooperativos en Comunidades de Aprendizaje soportadas por entornos hipermedia externos como las redes sociales. Lo interesante de este estudio es que integran conceptos como el conectivismo, el aprendizaje colaborativo, la gamificación y la adaptatividad en el análisis de interacción de usuarios en cursos iMOOC. Para la detección de comunidades se usaron varias API ya desarrolladas, como GILCA (Google Analytics Informal Learning Communities) y diversas API REST.

3 Propuesta para comunidades eco-conectivistas

Un entorno de aprendizaje eco-conectivista busca explorar y explotar el conocimiento conectivo que se genera de la interacción, producto de un modelo de aprendizaje que promueve el trabajo colaborativo. En un ambiente eco-conectivista, cada aprendiz se describe por su EPA, cuya estructura define los recursos y herramientas para que el individuo desarrolle las diferentes actividades de aprendizaje. En Fig. 1 se describen los elementos que componen el EPA de un aprendiz. Estos elementos son proporcionados por una RSV (e.g. elementos y recursos de un MOOC), y las actividades de aprendizaje son desarrolladas usando diferentes API (e.g. foros, wikis, blogs, etc.). Bajo este modelo, los aprendices pueden hacer comentarios sobre contenidos que otros han publicado, ser revisores y críticos sobre soluciones o propuestas de otros aprendices, incorporar nuevos recursos de aprendizaje (e.g. enlaces a páginas Web de interés, videos, objetos de aprendizaje, etc.), evaluar la calidad de

los recursos educativos en relación a su utilidad (e.g. hacer folksonomía), entre otros.

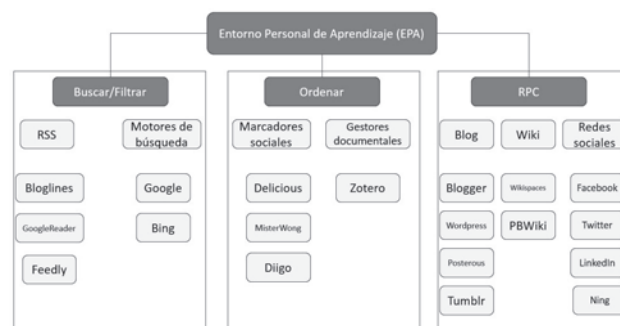


Fig. 1. Entorno Personal de Aprendizaje (EPA) general

Toda esta interacción del aprendiz con el entorno de aprendizaje desencadena una serie de discusiones y relaciones que son reflejadas en la RPC del EPA de cada aprendiz. Este hecho, que emerge de un proceso de aprendizaje autónomo, permite la configuración espontánea de grupos de aprendices, los cuales se auto-organizan para el trabajo de acuerdo a sus intereses, ideas, opiniones y acuerdos.

Esta dinámica presente en la RSV, genera una gran cantidad de datos que pueden ser utilizados para medir el tipo de interacción entre los aprendices. Por ejemplo, podemos conocer si la relación de un aprendiz con otro está permitiendo el desarrollo de una actividad de aprendizaje colaborativa, o si las discusiones entre aprendices están relacionadas con el tópico de aprendizaje. Todo esto puede conocerse a través del análisis de las palabras que aparecen en cada uno de los comentarios, mensajes, contenidos o respuestas. En adelante, llamaremos a este conjunto de palabras Actividad Participativa del Aprendiz (APA).

En este artículo estamos interesados en implementar la especificación de la primera fase del eco-conectivismo (fase de configuración) a través del descubrimiento de comunidades (ecosistemas de aprendizaje) analizando la APA en un RSV. Para ello, definimos un modelo de ASA combinando métodos espectrales y técnicas de minería semántica.

4 Descripción del algoritmo

Esta sección presenta las técnicas y herramientas usadas para abordar el problema de detección de comunidades. Nos basamos en el enfoque algorítmico presentado en (Lima y col., 2016), cambiando la última fase (comunidad final) por otra que utiliza técnicas de agrupamiento. Esto último permite la caracterización de ecosistemas de aprendizaje en ecologías del conocimiento. En Fig. 2, mostramos las fases del algoritmo y la información de entrada/salida de cada fase. La descripción detallada de cada fase la presentamos en la próxima sección.

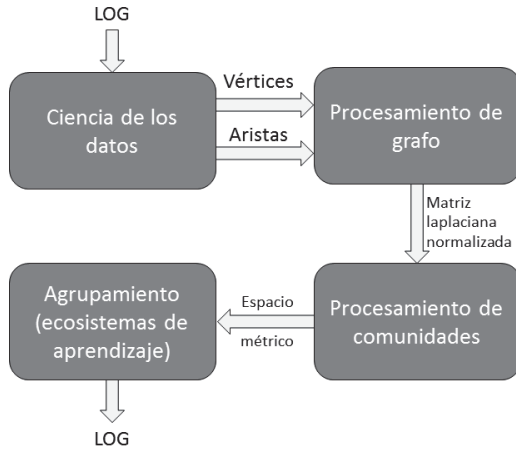


Fig. 2. Fases del algoritmo

4.1 Ciencia de los datos

La primera parte consiste en el preprocesamiento de los datos obtenidos de los registros de la APA usando técnicas de Extracción, Transformación y Carga (ETL, por sus siglas en inglés) de los datos. La primera etapa del proceso ETL consiste en extraer los datos desde los registros (logs) de los servidores Web y dispositivos proxies. En nuestro caso se refiere al registro de interacciones de los aprendices en la RSV, incluyendo las conversaciones (e.g. una entrada en un blog), reflexiones, comentarios, etiquetados, entre otros. La salida de esta etapa es un archivo de texto con toda la APA de todos los participantes en la RSV. La segunda etapa del proceso ETL toma como entrada el archivo de texto de la etapa anterior y lo divide en sesiones de usuario. Cada sesión de usuario está compuesta de dos partes: los datos de la cuenta de usuario y el EPA correspondiente. Para organizar el EPA dentro del archivo, se consideran las interacciones entre los aprendices, formando la RPC de cada sesión. Una RPC es una lista de ternas (*sesión, conversación, valor*), en la que *sesión* identifica la relación entre sesiones (a través del nombre de usuario), *conversación* guarda la conversación correspondiente, y *valor* guarda el valor semántico de la relación (en principio inicializado en cero). La última etapa del proceso ETL permite asignar los valores semánticos de las conversaciones, y así identificar la APA que servirá como entrada al algoritmo de detección de comunidades. Cuando se está llevando a cabo un trabajo colaborativo entre los aprendices del sistema, la APA que servirá como entrada al algoritmo de detección de comunidades, será aquella que esté vinculada al tópico de aprendizaje (aquellas con valor semántico distinto a cero). Cualquier otra actividad no relacionada debe ser descartada (se elimina la terna en la sesión correspondiente).

Como se propone en (Lima y col., 2016), este enriquecimiento semántico de las conversaciones, se logra a través de

técnicas de minería de texto. En nuestro caso, utilizamos una técnica denominada *búsqueda de documentos por similitud*. Esta técnica posee tres elementos de búsqueda, que deben ser establecidos a priori: 1) un modelo de filtrado, recuperación e indexación que permita calcular la relevancia de la información; 2) una lista llamada stopwords, que son palabras que se omiten en el proceso de indexación y búsqueda; y 3) un stemming, para realizar búsquedas a partir de la raíz o stem de las palabras.

En nuestra propuesta, la técnica de filtrado para la indexación y recuperación de información se basa en un modelo algebraico sobre un espacio vectorial, que permite indexar, recuperar y calcular la relevancia de la información para una conversación dada en una RSV. Cada conversación es representada por un vector de términos en un espacio lineal n -dimensional (siendo n igual al número de términos indizables que existen en la colección discursiva). Esto se formaliza en la ecuación (1), donde $w(t_r, d_i)$ es el peso del término t_r en el discurso d_i . Los pesos son calculados usando la fórmula de *frecuencia inversa de documentos*, la cual se enuncia en la ecuación (2). Aquí $tf_{r,i}$ es la frecuencia de t_r en el discurso d_i y k_r es la cantidad de discursos donde aparece t_r .

$$d_i \rightarrow \vec{d}_i = (w(t_1, d_i), \dots, w(t_n, d_i)) \quad (1)$$

$$w(t_r, d_i) = w_{r,i} = \frac{tf_{r,i} \times \log \frac{N}{k_r}}{\sqrt{\sum_{s=1}^n (tf_{s,i} \times \log \frac{N}{k_s})^2}} \quad (2)$$

Cada conversación está en un lugar determinado por las coordenadas de sus pesos, creando así grupos de conversaciones próximas entre sí de acuerdo a sus similitudes. La similitud entre dos discursos se calcula mediante la *distancia coseno*, formalizada en la ecuación (3), la cual corresponde, geométricamente, al coseno del ángulo entre dos vectores. En Fig. 3 se muestra un ejemplo de la similitud entre dos discursos dados.

$$similitud(d_i, d_j) = \vec{d}_i \cdot \vec{d}_j = \sum_{r=1}^n w_{r,i} \times w_{r,j} \quad (3)$$

La relevancia de cada una de los discursos frente a un vector de búsqueda (vector que representa la consulta en relación al tópico de aprendizaje) se calcula usando la diferencia de ángulos de cada uno de los discursos, respecto al vector de búsqueda, utilizando el producto escalar entre el vector de búsqueda. Esto se muestra en la ecuación (4), donde q es la consulta.

$$relevancia(d_i, q) = \frac{\sum_{r=1}^n w_{r,i} \times w_{r,q}}{|\vec{q}|} \quad (4)$$

Para obtener el número de número de términos indizables de una conversación (n) y su representación en el vector de términos (n -dimensional), un paso previo a su representación será mapear la conversación con la lista de stopwords. Aquellos términos de la conversación que estén presentes en la

lista de stopwords no serán agregados al vector de términos. Igualmente, para el cálculo de las similitudes se considera el stemm de cada término presente en el vector de términos.

Además de las listas de stemming y stopwords, nuestro modelo será enriquecido con los siguientes parámetros: 1) el número mínimo de ocurrencias de una palabra en una conversación; 2) el número de ocurrencias de un término. Esto es, la raíz semántica de una palabra; 3) la longitud mínima de una palabra; y 4) el número máximo de términos para componer la respuesta. En función de ellos se generará una respuesta que estará formada por los términos del vector de conversación más relevante, de acuerdo al número máximo parametrizado.

Para implementar este modelo algebraico, utilizamos *Lu-*

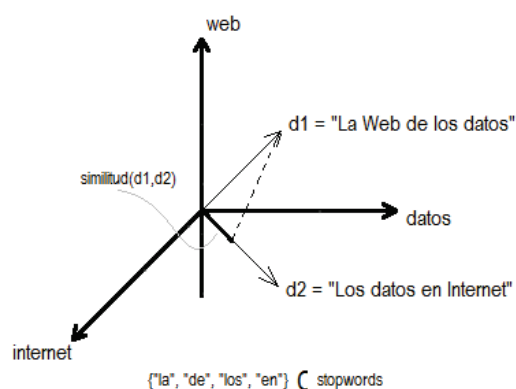


Fig. 3. Interpretación geométrica de la similitud

cene, una librería Java para la recuperación de información que trabaja con espacios vectoriales (en lugar de modelos probabilísticos). Además, Lucene permite generar la lista de stopwords en varios idiomas, y dispone de algoritmos especializados para el stemming. Esto se distribuye en la librería *lucene-analyzers*. Por último, Lucene también distribuye una librería llamada *lucene-similarity* que contiene una clase que implementa la funcionalidad para el cálculo de la similaridad y relevancia de documentos. En nuestro caso, la relevancia del documento se interpretará como el valor semántico de una conversación.

Por ejemplo, se tiene una base de datos de personajes intelectuales organizada en ternas. Cada terna compuesta por el nombre, la ciudad origen y una frase célebre de su autoría (e.g. "*Blaise Pascal*", "*Francia*", "*La grandeza de un hombre está en saber reconocer su propia pequeñez*"). Usando *lucene-analyzers* y *lucene-similarity*, con el siguiente vector de búsqueda ("*grandeza*", "*hombre*"), el algoritmo responde con los valores semánticos asociados a todas las frases de la base de datos. En Fig. 4 se muestra el resultado de la ejecución del algoritmo. Se ejecutan dos procesos, un proceso de indexado de acuerdo al vector de búsqueda, y el proceso que calcula el valor semántico asociado a los índices encontrados. Para esta ejecución particular, el algoritmo en-

contró 6 coincidencias de un total de 10 ternas en la base de datos. Nótese que la frase célebre con mayor valor semántico a partir del vector de búsqueda corresponde a "*Blaise Pascal*", con un valor semántico de 0.61.

```

Proceso de indexado
Indexando
  Ruben More (Perú)
  Proverbio (China)
  Concepción Arenal (España)
  Montesquieu (Francia)
  Blaise Pascal (Francia)
  Carlo Dossi (Italia)
  Friedrich Hegel (Alemania)
  Amado Nervo (Mexico)
  John Fitzgerald Kennedy (EE.UU)
  Tucídides (Grecia)
Indexado realizado

Proceso de Busqueda
Resultados Encontrados: 6
  Blaise Pascal Francia           (0.61)
  John Fitzgerald Kennedy EE.UU   (0.53)
  Amado Nervo Mexico             (0.18)
  Ruben More Perú                (0.10)
  Concepción Arenal España       (0.10)
  Carlo Dossi Italia              (0.10)
Busqueda Realizada

```

Fig. 4. Salida del programa escrito en Lucene

De esta manera llevamos a cabo el proceso de ciencia de los datos, lo que nos permite estimar la interacción significativa entre los diferentes aprendices de la RSV, acorde al proceso de aprendizaje. En nuestro caso, introducimos el patrón de las conversaciones de los aprendices, y vamos haciendo la comparación entre ellos para determinar su similitud, usando las ecuaciones (1)-(4) antes presentadas. Esta información es almacenada en dos archivos en formato JSON, que serán leídas por el algoritmo de detección de comunidades. El primer archivo, llamado *vertices.json* contiene todas las sesiones de usuario de acuerdo a los resultados obtenidos en la etapa de transformación ETL. El segundo archivo, llamado *aristas.json* contiene todas las ternas correspondientes a la RPC de los aprendices, luego de la etapa de carga ETL. Cuando ocurre un cambio topológico en la RSV, se modifican los archivos JSON exclusivamente en los registros que intervienen en el cambio (bien sea por actualización, agregación o eliminación).

4.2 Procesamiento de grafo

Una vez llevado a cabo las tareas de ETL, el segundo paso del algoritmo consiste en utilizar la información procesada para crear un grafo inicial que representa a la ecología del conocimiento. Cada vértice representa un aprendiz en el entorno de aprendizaje, y cada arista una conexión entre aprendices. Los pesos asignados a las aristas representan el

valor semántico determinado en la fase anterior. En Fig. 5 se muestra una instancia de un grafo que representa una clase con ocho aprendices. S_k son los identificadores de sesión y P_i corresponde a los valores semánticos de las conexiones.

En esta fase del algoritmo se define un parámetro denominado Consistencia Semántica (CS). Definimos CS como el valor mínimo aceptable para una conexión entre aprendices en un momento didáctico determinado. Cuando el proceso de aprendizaje está en el momento didáctico de "inicio" (tiempo durante el cual los aprendices se encuentran en fase de reconocimiento de la clase y tema), es de esperarse niveles bajos de participación y colaboración, por lo que se sugieren valores bajos para CS. Cuando el proceso de aprendizaje está en el momento didáctico de "desarrollo" (tiempo durante el cual el aprendiz procesa la información recibida), es de esperarse que los niveles de participación sean más altos, por lo que se deben elegir valores más altos para la CS. Finalmente, en el momento didáctico de "cierre" (tiempo donde se expone el conocimiento), se esperan niveles de interacción suficientemente altos y consistentes. En este último caso, el valor de CS debe ser intencionalmente alto para permitir evaluar el conocimiento conectivo del proceso. El parámetro CS

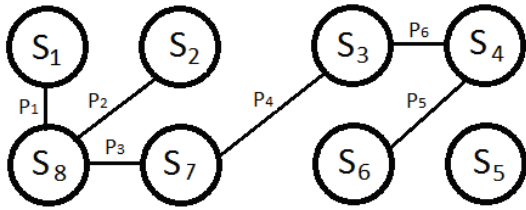


Fig. 5. Una clase con ocho aprendices y sus respectivos valores semánticos

es establecido por un ente externo denominado Moderador del Proceso de Aprendizaje (MPA), y su valor debe ser un número real en el intervalo (0,1). CS define una cota inferior de conectividad. Si el valor semántico de una conexión es menor a CS, entonces la conexión será descartada por el algoritmo. Esto permite establecer una diferencia entre conexiones fuertes y conexiones débiles. Aquellas conexiones cuyo valor semántico sea mayor o igual a CS, serán consideradas conexiones fuertes y se mantendrán para las siguientes fases del algoritmo, en otro caso serán conexiones débiles y serán descartadas. Por ejemplo, si CS es igual a 0.3, entonces el algoritmo eliminará aquellas conexiones cuyo valor semántico estén por debajo de 0.3.

Una vez que se obtiene un grafo de conexiones fuertes, el algoritmo procesa la matriz de adyacencia del grafo (MA), la matriz diagonal (MD), la matriz laplaciana (ML) y la matriz laplaciana simétrica (MLN), para la cual se utiliza las ecuaciones (5) y (6):

$$ML = MD - MA \quad (5)$$

$$MLN = [MD]^{-1/2} ML [MD]^{-1/2} \quad (6)$$

Como se muestra en Fig. 2, MLN constituye los datos de entrada de la siguiente fase del algoritmo.

4.3 Detección de las comunidades

En esta sección presentamos el mecanismo para detectar comunidades eco-conectivistas. Utilizamos el análisis de grupos basado en el espectro de una matriz (Ng y col., 2001) y el teorema espectral de dimensión finita, para la generación de autovectores de la matriz laplaciana asociada al grafo de interacciones (Mohar, 1991). El teorema espectral expresa las condiciones bajo las cuales una matriz puede ser diagonalizada, y proporciona una descomposición canónica de su espacio vectorial. En el caso de dimensión finita, el espectro de la matriz solo está formado por los autovalores, y la acción del laplaciano sobre el subespacio de autovectores correspondientes a un autovalor determinado es, simplemente, la multiplicación por el autovalor. Además, el teorema espectral garantiza que cualquier matriz cuadrada simétrica con coeficientes reales es ortogonalmente diagonalizable. En este caso, la matriz podrá descomponerse de la forma $A = PDP^{-1}$, donde "P" es una matriz invertible cuyos vectores columna son autovectores de "A", y "D" es una matriz diagonal formada por los autovalores de "A".

Por otro lado, la matriz laplaciana de un grafo no dirigido es una matriz cuadrada simétrica con coeficientes reales y, por tanto, es ortogonalmente diagonalizable. Esto último garantiza los autovalores reales del espacio vectorial de ML y la descomposición de ML permite conocer los autovectores de ML a partir de la matriz invertible P.

Como hemos mencionado, una comunidad eco-conectivista corresponde a un ecosistema de aprendizaje dentro de una ecología del conocimiento. En nuestra propuesta, el número de ecosistemas es calculado analíticamente como grupos disjuntos de alta densidad interna de aristas. Esto último justifica la normalización de ML en el modelo (de allí que se tome MLN, en lugar de ML, como parámetro de entrada para esta fase del algoritmo, ver Fig. 2). Cuando un grafo es formado por una colección de k subgrafos disjuntos, el laplaciano normalizado es una matriz de bloques en diagonal que tiene un autovalor cero con multiplicidad k , y el correspondiente autovector sirve como función para indicar a los miembros en los correspondientes subgrafos. Para este tipo de agrupaciones, un autovector o combinación de varios autovectores, es usado para medir la similitud de vértices para el cálculo de agrupaciones. En otras palabras, si tenemos k ecosistemas de aprendizaje bien definidos en la ecología del conocimiento, los k primeros autovalores de MLN serán cercanos a 0, y sus autovectores asociados nos ayudarán a diferenciar claramente los ecosistemas en un espacio k -dimensional.

Una vez obtenido el valor de k , se define una nueva matriz U que contiene los primeros k autovectores asociados a MLN dispuestos en columnas. A continuación se muestran los pasos que ejecuta el algoritmo en esta fase, lo cual

permite calcular la matriz U :

ENTRADA: $MLN \in R^{n \times n}$

- 1) Calcular autovalores a_i de MLN
- 2) Calcular autovectores v_i asociados a MLN
- 3) Seleccionar los primeros k autovectores asociados a MLN ($v_1, v_2, \dots, v_k$)
- 4) Obtener $U \in R^{n \times k}$ como la matriz que contiene los autovectores $v_1, v_2, \dots, v_k$ como columnas

SALIDA: $U \in R^{n \times k}$

Los pasos del 1 al 4 permiten caracterizar el espacio métrico del modelo, lo cual constituye los datos de entrada de la siguiente fase del algoritmo (ver Fig. 2).

4.4 Agrupamiento eco-conectivista

En esta sección describimos el mecanismo para configurar ecosistemas de aprendizaje en comunidades eco-conectivistas. Una vez que es obtenida la matriz U , interpretaremos las filas de U como vectores en un espacio métrico k -dimensional, cuyas coordenadas se corresponden a los k autovectores más relevantes de MLN. Finalmente, agrupamos los vectores del espacio métrico utilizando k-means. Esto último nos permite obtener una clasificación global del grafo de interacciones.

A continuación se muestran los pasos que ejecuta el algoritmo en esta fase, lo cual permite calcular los ecosistemas de aprendizaje eco-conectivistas:

ENTRADA: $U \in R^{n \times k}$

- 1) Con i de 1 a n , sea $y_i \in R^k$ el vector de la fila i de la matriz U
- 2) Clasificar los puntos $(y_i)_{i=1..n}$ en R^k con el algoritmo k-means en los grupos $g_1, g_2, \dots, g_k$

SALIDA: Ecosistemas $E_1, \dots, E_k$ con $E_i = \{i | y_i \in g_i\}$

Esta clasificación global (conjunto de Ecosistemas obtenidos después del proceso de agrupamiento) es interpretada como una ecología de conocimiento de k ecosistemas de aprendizaje. Los resultados obtenidos en esta última fase del algoritmo deben ser preparados para la siguiente etapa del eco-conectivismo, la estabilización (Mosquera y col., 2015). El proceso de estabilización eco-conectivista requiere de la configuración de ecosistemas de aprendizaje y de las relaciones entre ecosistemas. Para la fase de estabilización las conexiones intra-grupos se denominan conexiones conectivistas fuertes y las conexiones inter-grupos conexiones conectivistas débiles.

En este sentido, la salida del algoritmo se refiere a la ecología del conocimiento procesada. Esta información es almacenada en tres archivos en formato JSON, que serán leídos por el algoritmo de estabilización que implementa el eco-conectivismo. El primer archivo llamado *vertices.json*

contiene todas las sesiones de usuario. El segundo archivo, llamado *intra.json* contiene todas las ternas intra-grupales presentes en la RPC de los aprendices. El tercer archivo, llamado *inter.json* contiene todas las ternas inter-grupales presentes en la RPC de los aprendices.

4.5 Pseudocódigo

El algoritmo 1 muestra el pseudocódigo de nuestra propuesta.

ALGORITMO 1

- 1) Seleccionar tema de aprendizaje
 - 2) Seleccionar CS
 - 3) Procesar el archivo LOG de conversaciones
 - 4) Construir el grafo de interacciones inicial
 - 5) Procesar grafo de interacciones en función a CS
 - 6) Calcular MLN
 - 7) Procesar espacio espectral de MLN
 - 8) Calcular el espacio métrico k -dimensional U
 - 9) Agrupar vectores de U usando k-means
 - 10) Mostrar ecología del conocimiento actual
-

Los pasos 1 y 2 del algoritmo corresponden a los parámetros de configuración de la comunidad de aprendizaje. Como se dijo anteriormente, estos parámetros son establecidos por el MPA. Los pasos del 3 al 5 corresponden, respectivamente, a las tareas de ETL del modelo. En el paso 6 se normaliza la matriz laplaciana del grafo de interacciones, denotada por MLN usando las ecuaciones (5) y (6). En el paso 7 se lleva a cabo el análisis espectral del grafo de interacciones a través del cálculo de los autovectores asociados a MLN. En el paso 8 se transforma el conjunto de nodos en un conjunto de puntos en un espacio métrico, cuyas coordenadas se corresponden a los k autovectores más relevantes de MLN vistos como columnas. A esta nueva matriz la denotamos por U . En el paso 9 del algoritmo las filas de U son interpretadas como vectores en un espacio métrico k -dimensional, y agrupados utilizando la técnica de k-means. Finalmente, en el paso 10 se muestra el estado actual de la ecología del conocimiento.

5 Discusión y resultados

5.1 Comparación con otras propuestas

En la sección 2 se presentaron algunos trabajos considerados punto de partida para nuestra propuesta. Se comentaron algoritmos que abordan el problema de detección de comunidades desde las tres perspectivas posibles: 1) orientados por topología, 2) orientados por atributos en los nodos y 3) orientados por atributos en las aristas. También explicamos que los algoritmos más reconocidos en la detección de comunidades son algoritmos genéricos de poca aplicabilidad para el análisis de redes sociales. Igualmente hicimos énfasis en

el trabajo de (Wasserman y col., 1994), que establece que el análisis de redes sociales debe hacerse orientado hacia las relaciones, en lugar de técnicas egocentristas. Finalmente, de acuerdo con (Lima y col., 2016), es importante llevar a cabo el análisis de las conversaciones entre los actores de una red social para extraer información de interacción significativa que permita evaluar las buenas conexiones durante el proceso de detección de comunidades. Nosotros creemos que, en algoritmos de detección de comunidades sobre redes sociales orientadas al aprendizaje humano y trabajo colaborativo, el análisis de las conversaciones pasa a ser el eje central del modelo. Una buena técnica que permita detectar las verdaderas conversaciones relacionadas al tópico de aprendizaje, permitirá caracterizar un modelo conectivista realista y representativo del proceso de aprendizaje en general, y la acción colaborativa en particular.

En este sentido, nuestra propuesta mejora a los algoritmos presentados en la sección 2, de acuerdo a los siguientes aspectos:

- 1) A diferencia de los algoritmos genéricos presentados en (Gibson y col., 2005), (Abello y col., 2002) y (Zeng y col., 2010), el nuestro es un algoritmo de propósito especial dirigido al análisis de redes sociales.
- 2) La estrategia presentada en (Yang y col., 2009) toma en cuenta los atributos de los nodos como criterio de organización de comunidades; nuestra propuesta incorpora un procesamiento semántico de las conversaciones para establecer la calidad de las conexiones, como paso previo al proceso de detección de comunidades.
- 3) En (Lima y col., 2016), se presenta una forma de agregar conocimiento semántico al proceso de detección de comunidades a través de un proceso de conteo de palabras claves, producto del análisis de las conversaciones. Nuestra propuesta extiende el análisis con un modelo de mayor expresividad semántica, basado en un modelo algebraico de espacio vectorial que toma en cuenta el stemm y stopwords del lenguaje.
- 4) Nuestra propuesta, a diferencia de todas las anteriores, busca detectar comunidades que promueven el trabajo colaborativo usando un parámetro denominado Consistencia Semántica (CS). Esta característica es fundamental en un modelo de aprendizaje conectivista. Igualmente, nuestra propuesta proporciona la capacidad de dinamismo, lo que permite dividir, mezclar, aumentar y disminuir comunidades de acuerdo a la dinámica de las interacciones, sin la necesidad de volver a ejecutar el algoritmo.

Existen valores agregados adicionales con respecto a las propuestas mencionadas: 1) usando la noción de espacios métricos, el espacio vectorial se divide en grupos disjuntos (requisito de los ecosistemas de aprendizaje), lo que elimina la necesidad de implementar estrategias para el manejo de solapamiento; y 2) Usando una diferenciación entre conexiones conectivistas débiles y fuertes (conexiones

eco-conectivistas), es posible analizar relaciones entre estructuras más complejas (entre grupos o ecosistemas). Esto es fundamental en el proceso de estabilización ecológica propia del eco-conectivismo al momento de identificar los llamados ecosistemas aptos (Mosquera y col., 2015).

5.2 Análisis del algoritmo

Con el objetivo de probar la validez del algoritmo para la detección de comunidades, se aplicó el método propuesto utilizando un programa de simulación para generar una ecología de conocimiento con 15000 participantes y 20000 conversaciones. Una vez llevada a cabo la primera fase del algoritmo (ciencia de los datos), se generaron los archivos *vertices.json* y *aristas.json*, con un total de 15000 vértices y 9931 aristas, respectivamente. La segunda fase del algoritmo (procesamiento del grafo) calculó la matriz laplaciana normalizada del grafo de interacciones, creado a partir de las tripletas almacenadas en el archivo *aristas.json*. En la tercera fase del algoritmo (procesamiento de comunidades) se calculó el espacio métrico del modelo. En esta fase el algoritmo consiguió 3217 autovectores asociados a partes densas del grafo de interacciones (de un total de 15000 autovectores). La última fase del algoritmo utilizó el algoritmo k-means para llevar a cabo el agrupamiento y, conseguir los 3217 ecosistemas de aprendizaje (comunidades sin solapamiento). Finalmente, la información procesada es almacenada en los archivos *vertices.json*, *intra.json* e *inter.json*. Los criterios de medidas que se plantean en el método permiten identificar y cuantificar las comunidades dentro de la red social simulada.

La ejecución del algoritmo siguiendo las configuraciones establecidas tiene una duración total de 54000 milisegundos aproximadamente. La fase 1 se lleva a cabo utilizando la librería Lucene, la cual utilizó aproximadamente 41500 milisegundos para calcular los valores semánticos de las interacciones. El resto del tiempo, aproximadamente 12500 milisegundos, fue utilizado por las fases 2, 3 y 4 del algoritmo (estas fases se implementaron en el lenguaje Octave). Dichos tiempos de ejecución pueden variar según las características de la red social que se esté analizando, pero se espera que la fase 1 y fase 4 sea las que consuman el mayor tiempo de ejecución.

Nuestra implementación se basa en una lista de adyacencia que requiere un espacio proporcional a la suma del número de vértices y el número de enlaces, por lo que el uso de la memoria es eficiente. El tiempo para calcular el contenido de los archivos *vertices.json* y *aristas.json* es $O(n^2)$. Como la ecología de conocimiento se representa como un grafo no dirigido, la lista de adyacencia puede verse como una matriz de adyacencia simétrica cuya diagonalización se puede lograr por medio de una matriz ortogonal. Este cálculo también se realiza en tiempo polinomial. Por tanto, el cálculo de los autovalores es constante a partir de la matriz diagonal y el cálculo de los autovectores polinomial respecto al número de nodos del grafo. Por último, y como el número de grupos es

fijado antes de la ejecución de k-means, así como el número de vértices (n), entonces k-means resuelve el problema de partición en un tiempo acotado por $O(n^{nk+1} \log n)$.

6 Conclusiones

En este artículo, hemos presentado una tarea de analítica social de aprendizaje que permite detectar comunidades eco-conectivistas en ecologías del conocimiento. Para resolver el problema, combinamos la minería semántica y la minería de grafos, basándonos en métodos de análisis espectrales. En primera instancia, aplicamos minería de texto sobre las conversaciones de aprendices en una RSV a través de un modelo de espacio vectorial que nos permitió caracterizar una técnica de filtrado para la indexación y recuperación de información. Esto último introduce valores semántico a las conversaciones de acuerdo a un tópico de aprendizaje. Estos valores semánticos son utilizados en la minería de grafos para caracterizar un modelo de interacción. En segunda instancia, hacemos minería de grafos sobre el modelo de interacción a través de técnicas de análisis espectrales para obtener espacios métricos k -dimensionales, a partir de los autovectores asociados a la matriz laplaciana normalizada del grafo. Luego, construimos los ecosistemas de aprendizaje de la ecología a través de la interpretación del espacio k -dimensional utilizando la técnica de agrupamiento k-means. Finalmente, calculamos el rendimiento de la técnica y su complejidad computacional, cuyos resultados evidencian un algoritmo adecuado para los propósitos del modelo eco-conectivista.

Es importante destacar que el análisis de las redes sociales han sido objeto de gran interés científico. En particular, la detección de comunidades a partir de las interacciones de usuarios en una red social, han significado importantes aportes en las organizaciones para enriquecer el proceso de toma de decisiones. La analítica social de aprendizaje es una de las aplicaciones de análisis de datos sociales que más ha sido utilizada para proponer nuevos modelos en atención al problema de la detección de comunidades.

En cuanto al trabajo futuro, creemos importante enriquecer el modelo incorporando información de los vértices en el proceso de detección. Para el caso particular de los ecosistemas de aprendizaje eco-conectivistas, esta información podría estar relacionada con el estilo de aprendizaje de los individuos. Así, el algoritmo de agrupamiento estaría influenciado no solo por el establecimiento de los enlaces, sino además por la similitud entre aprendices de acuerdo a los recursos de aprendizaje que utilizan. De esta manera, el algoritmo se aprovecharía de las tres fuentes de información para detectar comunidades: información topológica, propiedades de los nodos y atributos de los enlaces.

Agradecimientos

Dr. Aguilar ha sido parcialmente soportado por el Programa Prometeo del Ministerio de Educación Superior, Cien-

cia, Tecnología e Innovación del Ecuador.

Referencias

- Abel MH, Leblanc A, 2009, Knowledge Proc of sharing via E-EMORAE2.0 platform, International Conference on Intellectual Capital, Knowledge Management and Organizational Learning, pp. 10-19.
- Aguilar JL, Buendía O, Moreno K, Mosquera D, 2016, Autonomous Cycle of Data Analysis Tasks for learning Processes, Conference International on Technologies and Innovation, Vol. 658, No. 38.
- Aguilar JL, Mosquera D, 2015, Middleware Reflexivo para la gestión de Aprendizajes Conectivistas en Ecologías de Conocimientos (eco-conectivismo), Latin-American Journal of Computing, Vol. 2, No. 2, pp. 25-32.
- Abello J, Resende M, Sudarsky S, 2002, Massive quasi-clique detection, Rajsbaum, S. (ed.) LATIN 2002, LNCS, Springer, Heidelberg, vol. 2286, pp. 598-612
- Chung F, 1997, Spectral graph theory, CBMS Regional Conference Series in Mathematics.
- Cruz J, Borrás O, García F, Fidalgo A, Therón R, 2015, Detección de aprendizaje no formal e informal en Comunidades de Aprendizaje soportadas por Redes Sociales en el contexto de un MOOC Cooperativo, CBMS Regional Conference Series in Mathematics, International Conference on Information Systems and Economic Intelligence, MOOC and distance learning.
- Fiedler M, 1973, Algebraic Connectivity of Graphs, Czechoslovak Mathematical Journal, Vol. 23, No. 2, pp. 298-305
- Freeman L, 2006, The Development of Social Network Analysis: A Study in the Sociology of Science, Empirical Press, Vancouver, BC
- Gibson D, Kumar R, Tomkins A, 2005, Discovering large dense subgraphs in massive graphs, Proceedings of the 31st international conference on Very large data bases, pp. 721-732
- Lima VC, Bastos-Filho CJ, 2016, An Approach Based on Network Science to Detect Communities in Social Networks, Latin American Conference on Computational Intelligence, No. 29.
- Marmota J, 2015, Redes sociales verticales y horizontales. Se encuentra en <http://www.marmota-d.com/redes-sociales-verticales-y-horizontales>. Fecha de consulta: 12 de Julio de 2016.
- Massouli L, 2014, Community detection thresholds and the weak Ramanujan property, In Proceedings of the 46th Annual ACM Symposium on Theory of Computing pp. 694-703.
- Mediani C, Abel MH, 2016, Semantic Recommendation of Pedagogical Resources within Learning Ecosystems, International Conference on Industrial Informatics and Computer Systems, pp.1-5.
- Mohar B, 1991, The Laplacian Spectrum of Graphs. Se encuentra en <http://www.fmf.uni-lj.si/mohar/Papers/Spec.pdf>. Fecha de consulta: 15 de Julio de 2016

- Newman ME, Girvan M, 2004, Finding and evaluating community structure in networks, Proc. Phys. Rev. E69(2)
- Ng AY, Jordan MI, Weiss Y, 2001, Mediani C, Abel MH, 2016, On spectral clustering: Analysis and an algorithm, Advances in Neural Information Processing Systems, MIT Press, pp. 849-856
- Porto SM, 2014, Metodologia para a evolucao de comunidades em redes complexas dinamicas, Dissertao de Mestrado do Curso de Ps-Graduao em Computao Aplicada, So Jos dos Campos, Brasil.
- Social Cognitive Networks Academic Research Center (SCNARC) at Rensselaer Polytechnic Institute, 2015, Difusión e imposición de ideas minoritarias. Se encuentra en <http://news.rpi.edu/luwakkey/2721>. Fecha de consulta: 29 de Julio de 2016.
- Tang W, Liu H, 2010, Graph mining applications to social network analysis, Managing and Mining Graph Data, Ed. Charu Aggarwal, Haixun Wang.
- Wasserman S, Faust K, Iacobucci D, 1994, Social Network Analysis: Methods and Applications (Structural Analysis in the Social Sciences). Cambridge University Press.
- Wigand RT, Wood JD, Mande DM, 2010, Taming the Social Network Jungle: From Web 2.0 to Social Media, Proceedings of the Americas Conference on Information Systems, No. 416.
- Yang T, Jin R, Chi Y, Zhu S, 2009, Combining link and content for community detection: a discriminative approach, ACM KDD Conference, pp. 121-137
- Zeng Z, Wang J, Zhou L, Karypis G, 2010, Out-of-core coherent closed quasi-clique mining from large dense graph databases, ACM Transactions on Database Systems, Vol 31(2), pp. 25-33

Mosquera, Diego: *Profesor Universitario (UNEG-Guayana, Venezuela). Ingeniero de Sistemas (PSM-Caracas, Venezuela), Magister en Modelado y Simulación de Sistemas (ULA-Mérida, Venezuela) y Candidato a Doctor en Ciencias de la Ingeniería (UNEXPO-Guayana, Venezuela).*

Aguilar, Jose: *Profesor Universitario (ULA-Mérida, Venezuela). Ingeniero de Sistemas (ULA-Mérida, Venezuela), Magister en Ciencias de la Computación (Universidad Paul Sabatier-Toulouse, Francia) y Doctor en Ciencias de la Computación (Universidad Rene Descartes-Paris, Francia). Correo electrónico: aguilar@ula.ve*

Capítulo 10

Electrodos de pasta de carbón modificados con cobre para la reducción electroquímica de oxígeno

Sindony, Yira*; Burguera, Griceyd; Márquez, Olga; Navarro, Pedro; Márquez, Jairo; Martínez, Yris

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Electroquímica

Mérida 5101, Venezuela

*yira@ula.ve

Resumen

Se prepararon y caracterizaron electrodos de pasta de carbón (EPC) modificados con: (a) sales de cobre, haciendo tanto mezcla física (Fis) como electrodeposición (ED) y (b) usando protoporfirina de cobre (CuPP) y el complejo cobre -18-corona- 6 (Cu:18C6); Esos electrodos se utilizaron para detectar el proceso de electroreducción de oxígeno en diferentes medios electrolíticos. El estudio en medio acuoso dio la secuencia CuPP/HCl < CuCl/H₂SO₄ < CuCl/HCl < EPC, con un corrimiento total de 230 mV vs EPC del potencial de reducción. En medio no acuoso, usando dimetilformamida, la secuencia fue: Cu:18C6 < CuED-EPC < CuFisEPC < EPC, con un corrimiento total de 200 mV vs EPC del potencial de reducción. Para la formación de peróxido de hidrógeno, la densidad de corriente catódica fue mayor en los electrodos modificados con los complejos de cobre (30% mayor con el modificador Cu: 18C6). Los resultados permitieron asignar cada onda de la voltametría cíclica a una etapa particular de transferencia electrónica y sugerir esquemas de reacción.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

La modificación electródica se ha aplicado ampliamente en campos como catálisis, síntesis, análisis y energía. Actualmente, se usan varios procedimientos para generar cambios en la superficie del electrodo, como la quimisorción, electrosorción, mezcla física, formación de enlaces y modificación directa de la matriz del electrodo. Mediante diferentes métodos, se han obtenido buenos resultados en cuanto a sensibilidad, selectividad, potencial de reacción y propiedades superficiales químicas y mecánicas (Abruña 1988, Vytras y col., 2009). Por esto, el electrodo de pasta de carbón modificado (EPCM) ha sido ampliamente estudiado ya que tiene propiedades como: (i) amplio rango de potencial de trabajo, (ii) fácil modificación y (iii) diversidad en las formas de modificación (Vytras y col., 2009). En consecuencia, muchos autores han utilizado EPCM en diferentes condiciones (Kuwana y col., 1964, Ravichandran 1981, Subramanian y col., 2009, Ambarsaril 2016) con buenos resultados, versatilidad, estabilidad, buenos rendimientos y propiedades catalíticas. Por otra parte, la reacción de reducción de oxígeno (RRO) es importante en la conversión de energía y los mejores resultados se han obtenido utilizando el costoso electrodo de platino, no obstante, su superficie se envenena en presencia de trazas de CO (Krishtalik 1985). Sin embargo, Akira y col. 2007, reportaron buenos resultados utilizando electrodos modificados de Pt (25%) / Fe (75%) / polianilina al compararlos con electrodos de Pt (100 %) / polianilina. En este contexto, la reducción de dos electrones del oxígeno para producir peróxido de hidrógeno o la reducción de cuatro electrones para producir agua depende de la naturaleza de los metales y ligandos que se utilizan (Fukuzumi y col., 2010, Gewirth 2010, Fukuzumi y col., 2012, Swavey 2013). Recientemente, el peróxido de hidrógeno se produjo principalmente durante la reducción catalítica de oxígeno con 1,1'-dimetilferroceno en presencia de ácido perclórico en benzonitrilo (Mase 2015). Así mismo, la reducción electroquímica de oxígeno utilizando pasta de carbón en medios acuosos y en electrodos de carbón vítreo (CV) modificados con nanotubos de carbón de pared múltiple (NTCPM) en ácido sulfúrico (Nadezda 2007) dio como principal producto de reacción peróxido de hidrógeno. En efecto, la reacción de reducción de 2e⁻ en el oxígeno también es importante en sensores y en el área de energía. Como consecuencia, para evaluar las características de la estructura, así como el impacto de los nanotubos de carbono en su rendimiento electrocatalítico hacia la reacción de reducción de oxígeno, se evaluaron cuatro tipos de NTC con diferente diámetro interno (DI), diámetro externo (DE) y área superficial específica (ASE) concluyéndose que los NTC con DI de 5-10 nm, DE de 10-20 nm y ASE > 200 m².g⁻¹ muestran la mejor actividad electrocatalítica en

solución alcalina, mientras que en medio ácido, los NTC con mejor actividad electrocatalítica tenían DI de 5-10 nm, DE de 20-30 nm y ASE > 110 m².g⁻¹; por otra parte, el mecanismo electroquímico-químico y el impacto de la estructura de los NTC en la RRO ya ha sido discutido (Zhang 2015). En otra investigación, se obtuvo buenos resultados con pasta de carbón modificada con 1,4-naftoquinonas y sus derivados (Golabi 1996). También, la reducción de dos electrones de oxígeno a peróxido de hidrógeno se observó en electrodos modificados con quinona, siendo la actividad catalítica de los electrodos para la reducción de O₂ dependiente de la concentración de quinona en la superficie (Sarapuu 2003). También se han considerado otros electrodos, tomando en cuenta que las porfirinas y macrociclos forman complejos con metales y que muchos de estos compuestos tienen afinidad por el oxígeno, lo que hace interesante la modificación de electrodos de pasta de carbón con metaloporfirinas y compuestos corona; ya que se han obtenido buenos resultados catalíticos en esta reacción (Biloul 1992, Arnaud-Neu 2003, Okunola 2007), evitando además el envenenamiento del electrodo por este camino. En este sentido, Okunola y col., 2007, usaron una combinación de dos metaloporfirinas de transición de Fe y Mn para la preparación del electrodo con buenos resultados en comparación con los complejos individuales. Adicionalmente, Arnaud-Neu, 2003 y col., informaron la formación de complejo Cu-18C6 en metanol con estequiometría 1: 1 y una constante de estabilidad de log K = 2,47; el complejo CuCl₂-18C6 se usó con éxito para la oxidación electroquímica de hidrocarburos. Por otra parte, Vasudevan y col., 1995, estudiaron la reducción electroquímica de oxígeno en grafito y solventes polares apróticos (dimetilformamida, dimetilsulfóxido y acetónitrilo) concluyendo que el ion superóxido, O₂⁻, se forma en primer lugar, produciendo luego el ion peróxido. En el mismo sentido, Zhang y col., 1992, estudiaron la reducción electroquímica de oxígeno en grafito modificado con Cu- adsorbido (4,7 difenil-1,10 fenantrolin-disulfonato), encontrando una transferencia 4e⁻ directa del oxígeno para producir agua. Estudios más recientes, sobre nanotubos, son los de Lin y col., 2005, Wildgoose y col., 2006, Keqiang 2009, con los que obtuvieron buenos resultados catalíticos. En otras investigaciones, se usó un sensor de nanopartículas de carbono sintético preparado mediante un método basado en hollín usando aceite de ricino el cual es un precursor natural en la detección y la electroquímica de la dopamina (DA), ácido ascórbico (AA) y ácido úrico (AU) (Sathisha 2010). También se informó la reducción electroquímica de O₂ en cobre y otros complejos de cobre (McCrorry 2011, Murahashi 2001, Ovchinnikova 2004).

De acuerdo con toda esta información, se ha considerado dos estudios para la reacción electroquímica de oxígeno: (1) Evaluación en un medio acuoso de EPCM con sales de cobre y el complejo protoporfirina de cobre,

y (2) Evaluación en un medio acuoso de EPCM con sales de cobre y con el complejo Cobre -18C6.

2 Marco Teórico

2.1 Electrodos Químicamente modificados (EQM)

Este tipo de electrodos se caracterizan por una superficie químicamente alterada que sirve para controlar aquellos fenómenos específicos, que afectan el rendimiento de una reacción electroquímica (Abruña 1988).

La incorporación de un reactivo químico en la superficie del electrodo, le imparte nuevas propiedades (selectividad, estabilidad química y mecánica) que pueden ser explotadas para propósitos electroquímicos, al incrementar la sensibilidad, proteger la superficie del electrodo de reacciones indeseadas o catalizar alguna reacción en estudio que no se lleva a cabo de manera espontánea.

Entre los métodos más comunes de modificación de electrodos (especialmente sólidos como metales nobles, grafito o electrodos semiconductores) se encuentran:

- 1- Adsorción de modificadores sobre la superficie del electrodo (quimisorción, electroisorción).
- 2- Enlace covalente de especies funcionales sobre la superficie del electrodo.
- 3- Modificación directa en la matriz del electrodo.

El interés en los EQM, radica en la gran variedad de aplicaciones en tecnología electroquímica. Estas incluyen el diseño sintético de polímeros electroquímicos, estudios electrocatalíticos, espectroelectroquímica y electroanálisis. Así como también, en almacenamiento, conversión y suministro de energía (Kalcher 1990).

Cuando se utilizan electrodos modificados con mediadores redox (especies electrocatalíticas) inmovilizados, se facilita la transferencia de carga entre el electrodo y el analito a potenciales mucho menores que lo que sería posible de otro modo por lo que el potencial operacional se desplazaría a potenciales menores que con un electrodo sin modificar (Batanero y Carrazón 1999)

2.2 Electrodo de Pasta de Carbón

Es un tipo de electrodo, formado por una mezcla de polvo de grafito con un aglomerante líquido no electroactivo, cualquier otro componente que se le adicione a la pasta constituye el modificador del electrodo.

El proceso electroquímico que se lleva a cabo en los EPC, es producido exclusivamente por los componentes de la pasta. El pequeño diámetro de la partícula de carbón, crea un espacio intergranular, así la unión entre las distintas aristas de estas partículas constituye un contacto eléctrico. Al agregar un líquido orgánico no

conductor aislante, este comprime las partículas convirtiéndose en una multitud de microelectrodos, que al paso de la corriente produce una diferencia de potencial, activando la superficie de la interfase electrodo-solución, donde luego las especies electroactivas participan en el proceso de transferencia electrónica (Navarro 1996)

2.3 La reacción de reducción de oxígeno

El oxígeno puede presentarse en disolución acuosa, como sistema electroquímico, bien en forma libre, o bien en forma de complejos H_2O_2 , H_2O ó OH^- .

Desde el punto de vista electroquímico, la reducción de oxígeno suministrará dos ondas, una correspondiente al paso de $\text{O}(0) \rightarrow \text{O}(-1)$ y otra correspondiente al paso de $\text{O}(-1) \rightarrow \text{O}(-2)$, dependiendo de las velocidades relativas de las dos etapas. Si la velocidad de $\text{O}(0) \rightarrow \text{O}(-1)$ es superior a la del paso $\text{O}(-1) \rightarrow \text{O}(-2)$ se observarán dos ondas. Si, por el contrario, la velocidad de $\text{O}(0) \rightarrow \text{O}(-1)$ es inferior a la del paso de $\text{O}(-1) \rightarrow \text{O}(-2)$ se observará una sola onda, es decir $\text{O}(0) \rightarrow \text{O}(-1)$ seguida instantáneamente de la reducción de $\text{O}(-1) \rightarrow \text{O}(-2)$, esto, en experimentos voltamétricos (Batanero y col., 1999)

En medios apróticos la reducción de oxígeno se lleva a cabo eficientemente en electrodos de grafito, y carbón vítreo, dando como producto en un primer paso, el ion superóxido correspondiente (O_2^-) y en un segundo y tercer paso la producción del ion peróxido (O_2^{2-}) debida a la presencia de ligeras impurezas próticas presentes en el solvente (Vasudevan y col., 1995)

3 Experimental

3.1 Celda y electrodos

Se utilizaron celdas tipo H con dos compartimentos para experimentos en atmósfera inerte. El contraelectrodo fue un disco de platino, y se utilizó como electrodos de referencia $\text{AgCl}(s) / \text{Ag}^+$ (en medio acuoso) o $\text{Ag} / \text{AgNO}_3$ 0,01 M (en medio no acuoso). El electrodo de trabajo fue un electrodo de pasta de carbón (EPC) o un electrodo de pasta de carbón modificado (EPCM). Las características de la cavidad para la pasta fueron 0,96 cm de diámetro y 0,37 cm de profundidad. La composición óptima de la pasta fue de 300 mg de polvo de grafito; 0,28 ml de HCl y 10 ml de nujol en medio acuoso (0,25 ml de TFBTBA 0,1M / DMF no acuoso). La modificación se realizó mediante: 1) mezcla física del modificador, la cual osciló entre 6 mg y 42 mg del mismo; 2) por electrodeposición a partir de soluciones que variaron entre 10^{-2} M y 10^{-1} M del modificador a diferentes potenciales y tiempos de electrólisis, y 3) por impregnación en soluciones del complejo (5 minutos de inmersión en soluciones de 10^{-2} M a 10^{-1} M del complejo).

3.2 Equipo

Los experimentos voltamperométricos y cronoamperométricos se realizaron con un Potenciostato / Galvanostato PAR273, acoplado a un microordenador. Se realizaron experimentos espectroscópicos con un espectrómetro Lambda 3B Perkin Elmer UV/Vis utilizando lámparas de tungsteno y deuterio. Los experimentos de espectroscopia IR se realizaron en un equipo Perkin Elmer FTIR 1600 con software para espectros.

3.3 Preparación de los complejos de cobre

Se preparó el complejo cobre-protoporfirina (Figura 1a) mediante reflujo utilizando el método Soxhlet (Murahashi 2001). El desarrollo de la metalización de la protoporfirina fue seguida mediante espectroscopia UV/Vis y fue confirmada por espectroscopia IR. La preparación del complejo Cu:18C6 (Figura 1b) se controló mediante voltametría de barrido lineal, siguiendo el desplazamiento del potencial de media onda en soluciones con diferentes relaciones metal / ligando.

3.4 Reducción Electroquímica de oxígeno

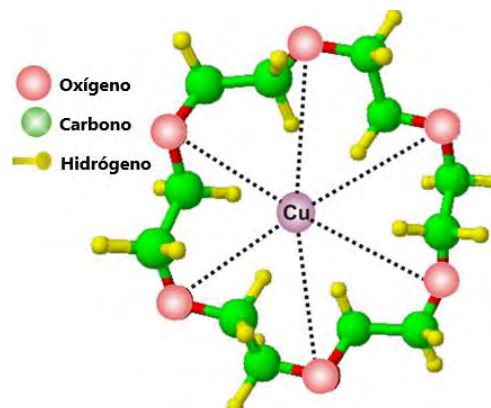
Se realizaron experimentos tanto en pasta de carbón como en electrodos de pasta de carbón modificados bajo atmósfera de oxígeno en medio acuoso y no acuoso. La respuesta fue registrada mediante voltametría de barrido lineal. La posición del potencial de reducción y su intensidad está relacionada con el efecto catalítico relativo según la naturaleza de la modificación del electrodo. El efecto del contenido del modificador en la pasta también fue considerado.

4 Resultados y Discusión

El electrodo de pasta de carbón modificado se prepara con polvo de grafito, aglomerante y el modificador. La composición se optimizó antes de cada experimento como se indicó en la sección experimental. La figura 2 muestra un gráfico típico del efecto de la cantidad de sulfato de cobre como modificador sobre la respuesta de la corriente electrolítica. Se encontró que un 4% de modificador en la pasta de carbón era una cantidad apropiada para obtener una mejor respuesta bajo estas condiciones.



(a) Protoporfirina de Cobre ($K_d \approx 6 \times 10^5$)



(b) Complejo Cu : 18C6 ($K_d \approx 2,5 \times 10^3$)

Figura 1. Complejos de Cobre utilizados como modificadores

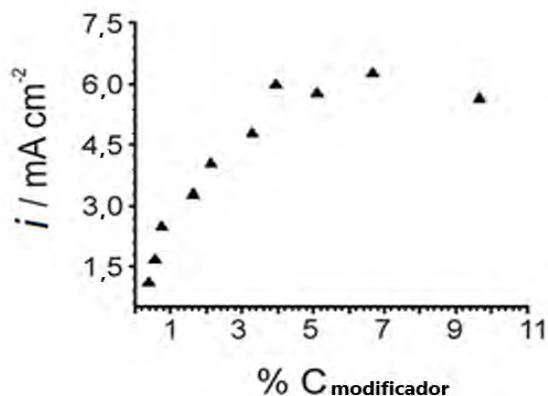


Figura 2. Efecto de la cantidad de modificador (CuSO₄) en el EPC

Las respuestas voltamétricas redox de sulfato cúprico y cloruro cúprico se muestran en las figuras 3 y 4, respectivamente. Se obtuvo tanto los valores de los potenciales redox, así como la estabilización de especies cuprosas en presencia de iones cloruro como los reportados en la literatura (Ovchinnikova 2004).

En este sentido, se observó dos esquemas definidos: la transferencia completa de dos electrones en el primer caso ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$) y en el segundo caso se obtuvo una secuencia de dos pasos ($\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$, $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}^0$). En presencia de iones cloruro, se estabilizan las especies Cu^+ tanto en la oxidación como en la reducción observándose dos picos bien definidos para cada proceso mediante voltametría cíclica.

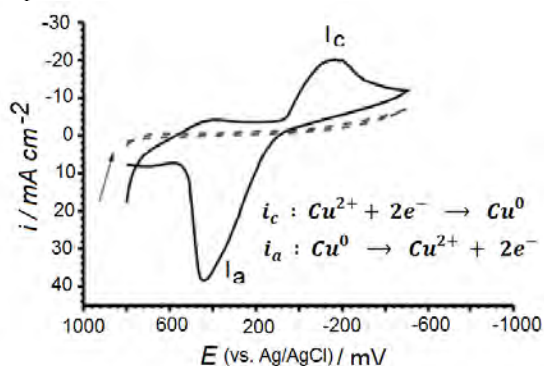


Figura 3. Voltametrías Cíclicas sobre pasta de carbón a 50 mV s⁻¹ de: ---- blanco, — CuSO₄ 0,1 M en H₂SO₄ 0,5 M

La protoporfirina IX (H₂PP) se metalizó a partir de una solución de cobre no acuosa (Okunola 2007). Para esto, se añadió una alícuota de solución de H₂PP 10⁻⁴ M a una mezcla que contenía CuCl₂·2H₂O 10⁻⁴ M en 25 ml de DMF y se calentó con reflujo durante 6 h. El proceso fue seguido por espectroscopia UV/Vis. (Figura 5); el espectro característico (con cuatro picos principales) correspondiente a la porfirina libre fue cambiando progresivamente con el tiempo a medida que la reacción avanzaba, conduciendo al espectro característico de la

porfirina metalizada (picos α y β). La intensidad de la banda Soret no cambió a lo largo del experimento, lo que significa que la estructura de la porfirina se mantuvo sin cambios.

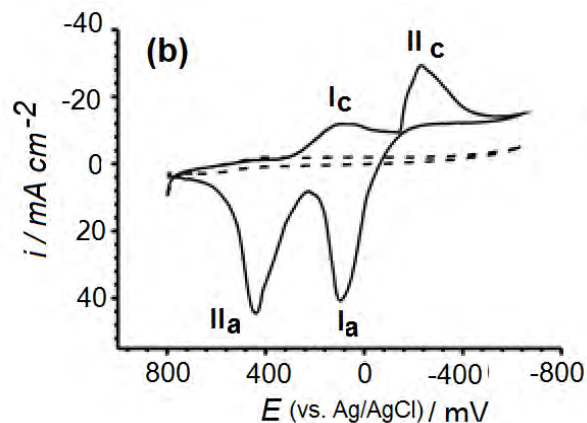
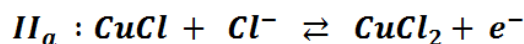
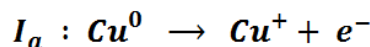
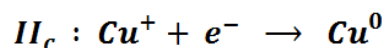
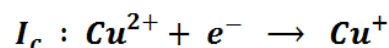


Figura 4. Voltametrías Cíclicas sobre pasta de carbón a 50 mV s⁻¹ de: (a) ---- blanco, — CuSO₄ 0,1 M en HCl 0,5 M; (b) ---- blanco, — CuCl 0,1 M en HCl 0,5 M



A partir de los experimentos IR (Figura 6) se observan muchos cambios y dos de ellos son muy importantes: i) la banda a 3.310,7 cm⁻¹ que corresponde a la desaparición del estiramiento del enlace N-H durante la metalización, y ii) la desaparición de la banda a 1.071,2 cm⁻¹ que corresponde al doblamiento fuera del plano del enlace N-H.

4.1. Reducción de oxígeno en medio acuoso:

Se evaluaron tres sistemas para la reducción de oxígeno en medio acuoso: i) con el electrodo modificado preparado por electrodeposición de cobre sobre la superficie de la pasta de carbón a partir de una solución de cloruro cuproso en ácido sulfúrico, en el que se observa un pico a -141 mV vs. Ag / AgCl en presencia de oxígeno. A este potencial y bajo estas condiciones se espera la formación de peróxido de hidrógeno (Figura 7).

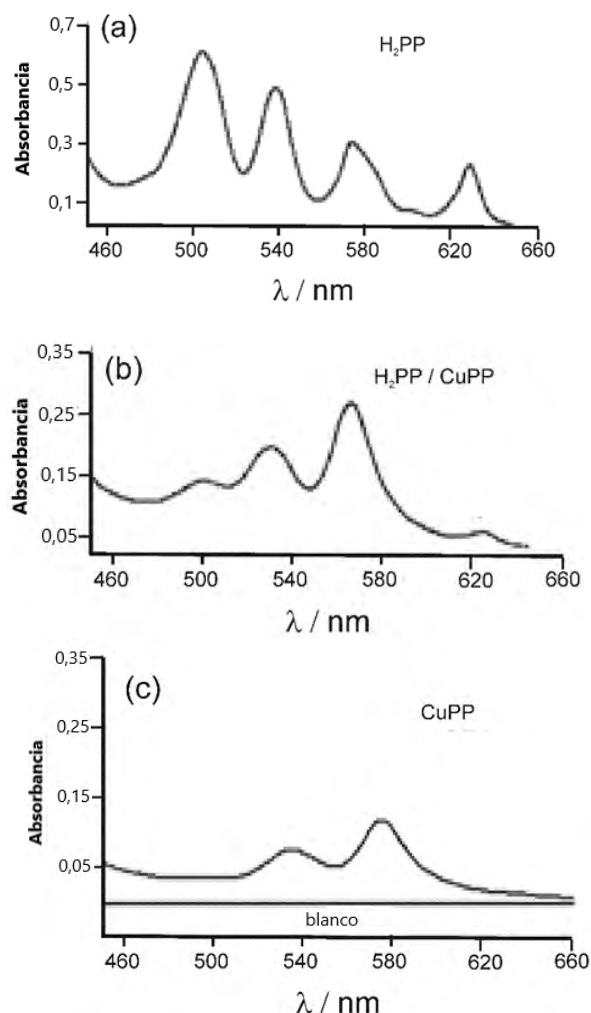


Figura 5. Secuencia del espectro UV-Vis en la preparación del complejo de CuPP.

ii) con el electrodo modificado por electrodeposición de cobre sobre la superficie de la pasta a partir de una solución de cloruro cuproso en ácido clorhídrico, el potencial obtenido cambia hacia valores más negativos (Figura 8a), y iii) con el EPCM con protoporfirina de cobre, el valor del potencial de reducción de oxígeno se acerca a 0V (Figura 8b). También se observó un pico redox reversible alrededor de 500 mV, consecuencia a la transferencia electrónica debida al complejo. Los resultados se sintetizan en la figura 9.

Pueden sugerirse dos mecanismos para explicar la reacción de reducción de oxígeno en estos sistemas; cuando el cobre es electrodepositado directamente sobre la pasta de carbón, se forma $\text{HO}_2(\text{ads})$, y se obtiene peróxido de hidrógeno al combinarse dos de estas especies en un medio ácido fuerte; el paso de la combinación podría

considerarse como el paso determinante en la velocidad de reacción. En presencia de la protoporfirina de cobre como modificador, el primer paso conlleva a una transferencia electrónica reversible debida al complejo, seguido de la incorporación del oxígeno en forma de anión superóxido (ver el esquema de mecanismo) y la subsecuente reducción a peróxido de hidrógeno.

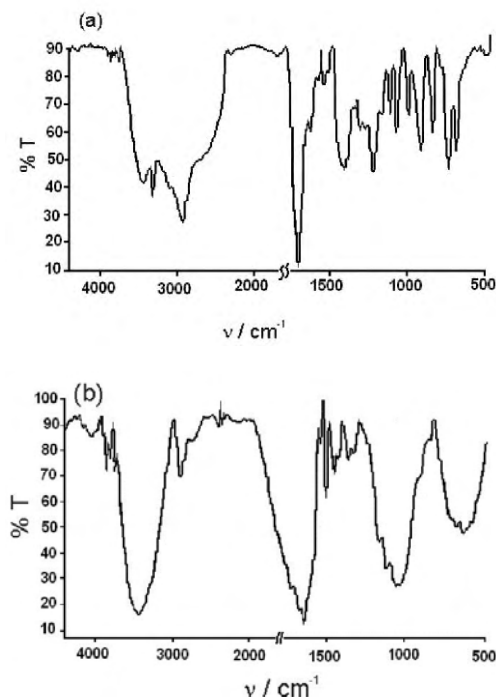


Figura 6. Espectros IR de: (a) Protoporfirina IX (H_2PP) libre en KBr, (b) Protoporfirina de Cobre (CuPP) en KBr

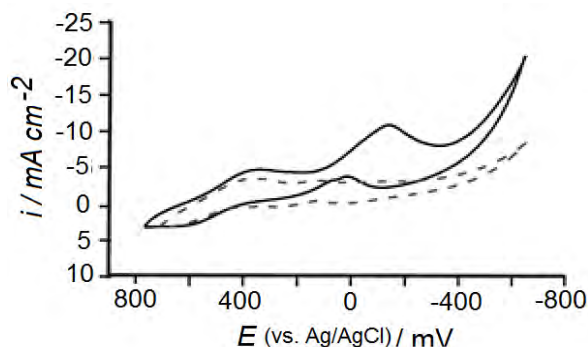


Figura 7. Voltametría cíclica del EPCM con Cu_{ED} a partir de CuCl 5×10^{-2} M / H_2SO_4 0,5 M ----- sin O_2 , — con O_2

En el último caso, la reducción electroquímica de oxígeno ocurrió a un potencial cercano a cero voltios, un valor mucho menor que el potencial obtenido cuando el cobre se depositó directamente a partir de las soluciones

cúpricas, o cuando la pasta de carbón sin modificar fue probada hacia la electroreducción de oxígeno.

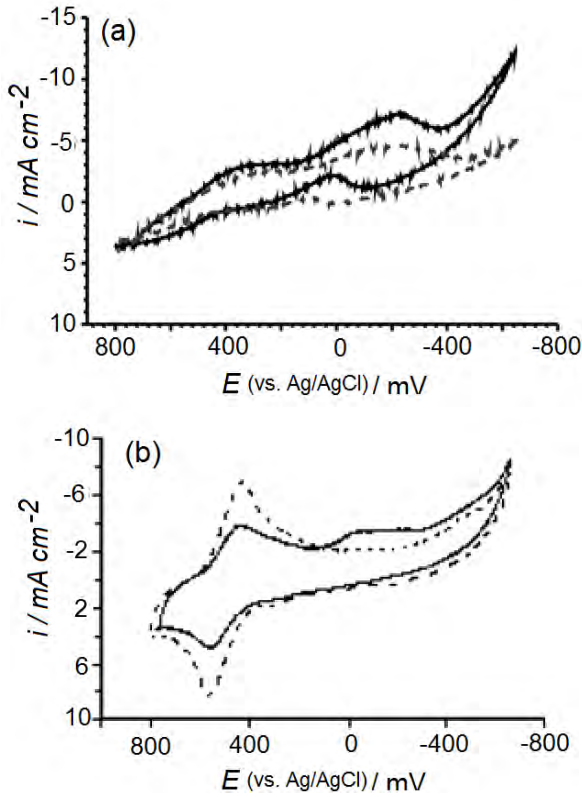


Figura 8. Voltametrías Cíclicas para la reducción de O_2 sobre EPCM a 50 mVs^{-1} de:
(a) CuED a partir de $\text{CuCl } 5 \times 10^{-2} \text{ M} / \text{HCl } 0,5 \text{ M}$ --- sin O_2 — con O_2
(b) Protoporfirina de Cobre --- sin O_2 — con O_2

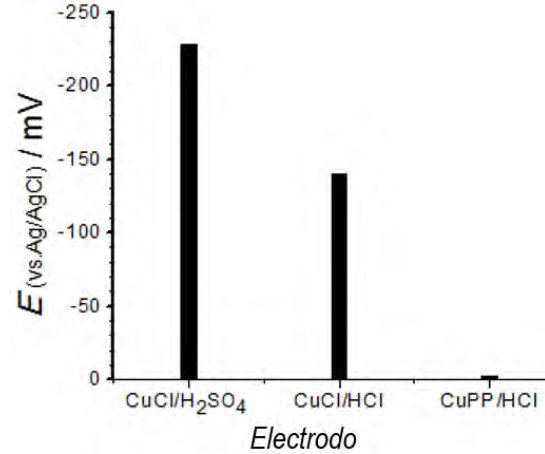
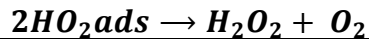
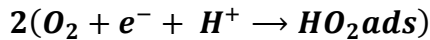


Figura 9. Reducción de oxígeno sobre EPCM en medio acuoso.

4.2 Reducción de oxígeno en medio no acuoso

Las ondas de reducción de oxígeno del EPC en dimetilformamida se observaron a $-1,12 \text{ V}$ y $-1,50 \text{ V}$ vs. Ag/Ag^+ . Estos valores de potencial se desplazaron a valores menos negativos en electrodos modificados con especies redox inmovilizadas, por lo que con el EPCM con Cu ($E_{\text{dep}} = -0,75 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 50 \text{ s}$) los potenciales de reducción de oxígeno se observaron a $-0,92 \text{ V}$ y $-1,43 \text{ V}$ vs. Ag/Ag^+ . Actualmente, el uso de complejos metálicos para reducir oxígeno es muy aplicado en electroquímica y muchos macrociclos se han probado con éxito como catalizadores, algunos de ellos han sido ligandos corona. Vasudevan y col., 1995, estudiaron la reducción de oxígeno en solventes bipolares apróticos (dimetilformamida, DMF, dimetilsulfoxido, DMS y acetonitrilo, AN) en $0,1 \text{ M}$ $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$, sobre electrodos de carbón vítreo, grafito y platino. Aquí, el par superóxido - oxígeno (O_2 / O_2^-) se formó a aproximadamente $-0,8 \text{ V}$ vs. SCE en DMF. También observó una señal irreversible adicional debido a la reducción de O_2^- a peróxido (O_2^{2-}) a $\approx -2,4 \text{ V}$ vs. SCE en DMF. En nuestros experimentos, hubo un desplazamiento del potencial de reducción de oxígeno en dimetilformamida en el electrodo de pasta de carbón modificado con Cu^{2+} (solución 10^{-3} M), desde $-0,89 \text{ V}$ y $-1,37 \text{ V}$ hacia $-0,85 \text{ V}$ y $-1,30 \text{ V}$ respectivamente en el electrodo modificado con el complejo Cu:18C6 (1:1) (Figura 10).

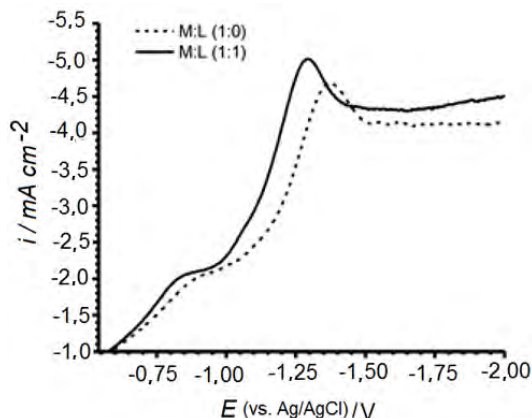


Figura 10. Reducción de O_2 sobre EPCM con el complejo Cu: 18C6

En los EPCM físicamente con el complejo Cu:18-corona-6, se observaron desplazamientos de $\Delta E = 0,29$ V para la producción de iones súper óxido ($O_2^{\cdot -}$) y $\Delta E = 0,20$ V para el peróxido (O_2^{2-}). En la figura 11, se muestra una comparación de la reducción electroquímica de oxígeno bajo diferentes condiciones; los potenciales de reducción más bajos para la reducción de oxígeno se obtuvieron cuando el complejo 18C6: Cu fue el modificador, pudiéndose comprobar el siguiente esquema de reacción propuesto por Vasudevan y col., 1995:

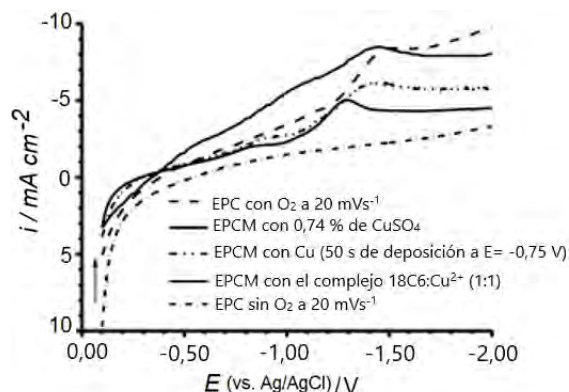
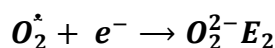
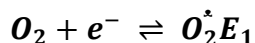


Figura 11. Voltametrías de Barrido Lineal para la reducción de O_2 sobre diferentes tipos de EPCM en DMF.

Se realizaron experimentos adicionales para optimizar el contenido del modificador complejo corona cobre; la concentración se varió desde 10^{-2} M a 10^{-1} M como se muestra en la Figura 12. La densidad de co-

riente de reducción de oxígeno también es la más alta en el electrodo modificado con el complejo corona-cobre, cuando se optimizó la concentración del modificador.

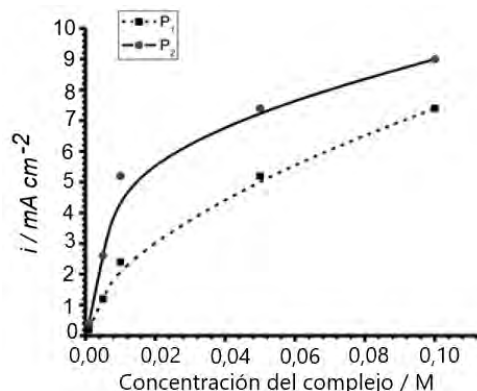


Figura 12. Reducción de O_2 sobre EPCM con el complejo 18C6: Cu [18C6]: $P_1=10^{-2}$ M; $P_2=10^{-1}$ M.

En la figura 13, se muestran los valores de los potenciales correspondientes a la formación de ion superóxido y aniones peróxido. Se obtuvieron valores de potenciales más bajos en ambos casos cuando el modificador era el complejo, pudiéndose establecer una secuencia:

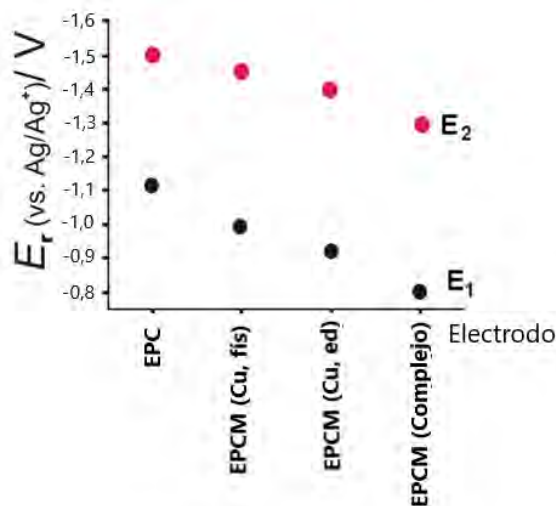


Figura 13. Reducción de O_2 sobre EPCM en DMF.

5 Conclusiones

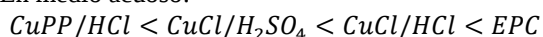
Se realizaron dos tipos de experimentos espectroscópicos para monitorear la formación de cobre-protoporfirina, UV-Vis. y FTIR. En el primer caso, se logró confirmar el progreso de formación de la porfirina metalizada y, a partir de los resultados de IR, se pudo

confirmar la desaparición de la flexión y el estiramiento del enlace N-H. La formación del complejo Cobre-18C6 fue seguida por el desplazamiento del potencial de media onda mientras se este se formaba.

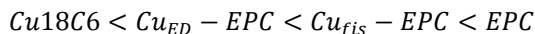
Por otra parte, la electroreducción de oxígeno se ve afectada por la naturaleza tanto del material electródico como por el medio en solución. Esta ocurre ya sea como un proceso directo de cuatro electrones o como un proceso de dos electrones. En este sentido, existe una variedad de soportes para catalizadores metálicos basados en carbono como carbón en polvo, fieltro de carbono, grafito o carbón vítreo, que pueden utilizarse como sustrato electródico en los que la reducción de oxígeno ocurre para producir peróxido de hidrógeno como producto final. Por lo tanto, el carbono es un material electródico adecuado para la síntesis electroquímica de peróxido de hidrógeno. La modificación del electrodo con electrocatalizadores en la actualidad es muy aplicada para la mejora de la reacción de reducción de oxígeno ya que con esta se puede disminuir los grandes sobrepotenciales requeridos para tal fin. El uso de metaloporfirinas como electrocatalizadores ofrece una alta actividad hacia la RRO.

Los complejos monoméricos de porfirinas catalizan la reducción de oxígeno principalmente para dar como resultado peróxido de hidrógeno. A partir de los resultados en medio acuoso y no acuoso, se pudo establecer una secuencia catalítica (basada en el potencial de reducción) para la RRO. Los complejos monómeros de porfirinas catalizan la reducción de oxígeno principalmente para dar peróxido de hidrógeno. A partir de nuestros resultados en medio acuoso y no acuoso, se pudo establecer una secuencia catalítica (basada en la reducción del potencial de oxígeno) para la ORR

En medio acuoso:



En medio no acuoso:



Los valores de los potenciales de reducción de oxígeno se desplazaron a valores más bajos, 230 mV en el CuPP / HCl y 200 mV en el Cu18C6 con respecto al electrodo de pasta de carbón sin modificar. Las densidades de corriente de reducción también fueron mayores en estos electrodos modificados, por ejemplo, un 30% más en el Cu18C6. Finalmente, estos resultados dan una contribución a la RRO la cual es una reacción muy importante para las celdas de combustible.

Agradecimientos

CDCHTA-ULA, CEP-ULA y la Facultad de Ciencias - ULA por su apoyo académico.

Referencias

- Abruña HD, 1988, Coordination Chemistry in Two Dimensions: Chemically Modified Electrodes. Coord. Chem. Rev., 86, 135-189.
- Akira K, Akihisa Y, Sotaro I, 2007, Reduction of Oxygen at Polyaniline Electrodes Modified with Platinum and Iron. Electrochemistry, 75(2), 182 -183
- Ambarsari L, Setyawati I, Kurniasihl R, Kurniatin PA, Maddu A, 2016, Immobilization of Glucose Oxidase on Modified-Carbon-Paste-Electrodes for Micro fuel Cell. Indonesia. J. Chem., 16 (1), 92 – 97
- Arnaud-Neu F, Delgado R, Chaves S, 2003, Critical evaluation of stability constants and thermodynamic functions of metal complexes of crown ethers. Pure Appl. Chem., 75 (1) 71–102
- Batanero P, Carrazón J, 1999, Química Electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones, Editorial Síntesis, Madrid, España, pp. 102-103, 298-299, 342-343.
- Biloul A, Coowar F, Contamin O, Scarbeck G, Van den Ham D, Riga J, Verbist JJ, 1992, Oxygen reduction in acid media: influence of the heat treatment on the FeNPc (1-2) isomer mixture impregnated on carbon blacks and active charcoals. J. Electroanal. Chem., 328, 219-232.
- Fukuzumi S, Yamada Y, Karlin KD, 2012, Hydrogen peroxide as a sustainable energy carrier: Electrocatalytic production of hydrogen peroxide and the fuel cell, Electrochim. Acta, 1(82), 493-511
- Fukuzumi S, Kotani H, Lucas HR, Doi K, Suenobu T, Peterson RL, Karlin KD, 2010, Mononuclear Copper Complex-Catalyzed Four-Electron Reduction of Oxygen. J. Am. Chem. Soc., 132 (20), 6874–6875
- Gewirth AA, Thorum MS, 2010, Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges. Inorg. Chem., 49, 3557– 3566
- Golabi SM, Raoof JB, 1996, Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes. J. Electroanal. Chem., 416, 75-82
- Kalcher K, 1990, chemically modified carbon paste electrodes in voltametry analysis. Electroanalysis, 2, 419-425
- Keqiang D, 2009, The Electrocatalysis of Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) for Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Room Temperature Ionic Liquids (RTILs). Portugaliae Electrochimica Acta., 27, 165-175
- Krishtalik LI, 1985, Configurational electrode potential and the energetics of the elementary act of electrode reactions: An example of analysis, Anodic oxygen evolution. J. Electroanal. Chem., 189, 173
- Kuwana T, French WG, 1964, Carbon paste electrodes containing some electroactive compounds. Anal. Chem., 36:241–242.
- Lin Y, Cui X, Ye X, 2005, Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction of palladium-modified carbon nanotubes synthesized in supercritical fluid. Electrochem. Comm., 7, 267-274
- Mase K, Ohkubo K, Fukuzumi S, 2015, Much Enhanced

- Catalytic Reactivity of Cobalt Chlorin Derivatives on Two-Electron Reduction of Dioxygen to Produce Hydrogen Peroxide. *Inorg. Chem.*, 54 (4), pp 1808–1815
- McCrory CL, Devadoss A, Ottenwaelder X, Lowe RD, Stack DP, Chidsey CE, 2011, Electrocatalytic. O₂ Reduction by Covalently Immobilized Mononuclear Copper (I) Complexes: Evidence for a Binuclear Cu₂O₂ Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* 133(11): 3696–3699.
- Murahashi S, Komiya N, Hayashi Y, Kumano T, Murahashi S, 2001, Copper complexes for catalytic, aerobic oxidation of hydrocarbons. *Pure Appl. Chem.*, 73, 311–314
- Nadezda A, Kaido T, 2007, Electrochemical Reduction of Oxygen on Multiwalled Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrodes in Acid Media. *Electrochemical and solid-state letters*, F18 - F21
- Navarro P, 1996, PhD These, L'Universite Claude Bernard Lyon I
- Okunola AO, Chen X, Eckhard K, Bron M, Schuhmann W, 2007, Metalloporphyrin modified glassy carbon electrodes for oxygen reduction: Investigation of local electro-catalytic activity. Short communication. On-line Journal of SMCBS'. International Workshop, p. 10
- Ovchinnikova SN, Aleksandrova TP, Vais AA, 2004, Copper in acidic Chloride solutions: Electrochemical behaviour by Quartz Microgravimetry and voltammetry. *Russ. J. of Electrochem*, 40, 755–759
- Ravichandran K, Baldwin RP, 1981, chemically modified carbon paste electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 126, 293–300
- Sarapuu A, Vaik K, Schiffrin D, Tammesveski K, 2003, Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solutions. *J. Electroanal. chem.*, 541, 23–29
- Sathisha TV, Kumara BE, Schell M, Eswarappa B, 2014, Synthesis and characterization of carbon nanoparticles and their modified carbon paste electrode for the determination of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 720–721 (15), 1–8
- Subramanian NP, Li X, Nallathambi V, Kumaraguru SP, Colon-Mercado H, Wu G, Lee JW, Popov BN, 2009, Nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 188, 38–44
- Swavey S, Eder A, 2013, Enhanced O₂ electrocatalysis by a highly conjugated cobalt (II) porphyrin. *Inorganic Chemistry Communications*, 29, 14–17
- Vasudevan H, Wendt H, 1995, Electroreduction of oxygen in aprotic media. *J. Electroanal. Chem.*, 392, 69–74
- Vytras K, Svancara I, Metelka R, 2009. "Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry" *J. Serb. Chem. Soc.*, 74(10), 1021–1033
- Wildgoose GG, Banks CE, Leventis HC, Compton RG, 2006, Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis, *Microchimica Acta.*, 152, 187–214
- Zhang HJ, Li H, Deng C, Yang G, Yang J, 2015, Electrocatalytic Performance of Carbon Nanotubes with Different Structure Parameters toward the Oxygen Reduction Reaction. *ECS Electrochem. Lett*, volume 4(6) H19–H23
- Zhang J, Anson FC, 1992, Electrochemistry of the Cu(II) complex of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline disulfonate adsorbed on graphite electrodes and its behavior as an electrocatalyst for the reduction of O₂ and H₂O₂. *J. Electroanal. Chem.*, 341, 323–341
- Sindony Rey, Yira:** *Lcda. en Química (ULA), Lcda. En Educación (ULA). Miembro del personal Docente y de Investigación-Ingeniería Forestal-ULA.*
- Burguera, Griceyd:** *Lcda. en Química (ULA). Correo electrónico: griceyd@hotmail.com*
- Márquez, Olga:** *Ph.D. en Electroquímica (Univ. de Southampton, U.K.), Lcda. en Química (UCV-ULA), miembro del personal docente y de investigación-Facultad de Ciencias-ULA. Correo electrónico: olgamq@ula.ve*
- Navarro, Pedro:** *Dr. en Electroquímica (Univ. de Lyon, Francia), Lcdo. en Química (ULA), miembro del personal docente y de investigación-Facultad de Ciencias-ULA. Correo electrónico: pjnavarr@ula.ve*
- Márquez Jairo:** *Ph.D. en Electroquímica (Univ. de Southampton, U.K.), Lcdo. en Química (UCV-ULA), miembro del personal docente y de investigación-Facultad de Ciencias-ULA. Correo electrónico: jamar@ula.ve*
- Martínez, Yris:** *Dra. En Química Aplicada (ULA), Lcda. En Química (ULA), miembro del personal docente y de investigación-Facultad de Ciencias-ULA. Correo electrónico: ymartin@ula.ve*

Capítulo 11

Estudio de las propiedades índices de mezclas asfálticas en caliente incorporando material reciclado de poliestireno

Briceño, Johannes*; González, Gioconda

Universidad de Los Andes,
Facultad de Ingeniería, Escuela Civil, Departamento de Vías.
Mérida, Venezuela.
*ingjebb@gmail.com

Resumen

El acelerado crecimiento de la población humana, genera grandes cantidades de desechos sólidos, causantes de daños irreversibles al ambiente. Esto plantea como prioridad el tratamiento de esos desechos a través de su reutilización o reciclaje. El poliestireno representa un porcentaje elevado de estos desechos convirtiéndose en un pasivo ambiental, con él se fabrican envases para el expendio de alimentos. El objetivo de esta tesis es darle un uso útil a este material una vez reciclado, incorporándolo en mezclas asfálticas en caliente como un valor agregado. El Poliestireno una vez reciclado se puede moldear en formas parecidas a esferas o cilindros pequeños, rígidos y resistentes, con tamaños semejantes a los agregados utilizados en mezclas asfálticas; se plantea modificar mezclas asfálticas, aprovechando este pasivo ambiental, y estudiar el comportamiento al sustituir un porcentaje sobre un tamaño específico de agregado por material reciclado de poliestireno. Se construyeron dos mezclas patrón en caliente del Tipo IV y M19 mediante la metodología Marshall, trabajando con contenido de cemento asfáltico óptimo y con material de poliestireno retenido en el tamiz #8. Estas mezclas se modificaron con poliestireno en porcentajes del 10, 20 y 50% sobre el material pétreo retenido en el tamiz #8, comparando sus propiedades índices con la mezcla patrón y definir un porcentaje de material de poliestireno adecuado a ser incorporado en mezcla, que conserva las propiedades índices en rangos aceptables.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

En los últimos tiempos se ha discutido en muchos foros, a distintos niveles, el tema del cambio climático, producido por el difundido efecto invernadero; protocolos, convenios, resoluciones y metas se han planteado para buscar solución a corto, mediano y largo plazo. Aunque se tiene bastante información sobre el tema ambiental, todavía se siguen generando grandes cantidades de desechos sólidos, que en su gran mayoría no son reciclados ni reutilizados en muchas partes del mundo. A pesar de los esfuerzos de muchas naciones y organizaciones, estos desechos siguen en los vertederos contaminando principalmente el aire y aguas en general.

El descubrimiento de subproductos del petróleo como los plásticos, ha sustituido muchos de los productos que antes eran de vidrio o cartón, especialmente los envases. Uno de los plásticos más comunes y utilizados es el poliestireno, el cual puede ser de varios tipos y presentarse de muchas maneras en productos y utensilios de la vida diaria. Un producto muy común hecho con poliestireno son las bandejas utilizadas para presentar alimentos, que una vez que cumplen su función son desechadas convirtiéndose en un pasivo ambiental. Los productos de poliestireno necesitan de muchos años para degradarse, ya que es insoluble en agua y en muchos casos termina siendo incinerado agravando más su efecto al ambiente.

En el afán de contribuir con el reciclaje y reutilización de estos pasivos ambientales, se planteó la idea de modificar una mezcla asfáltica utilizando el poliestireno ya reciclado como parte integrante de la mezcla, resultado interesante “Estudiar las propiedades índices de mezclas asfálticas en caliente incorporando material reciclado de poliestireno”.

La investigación planteada presentó algunas interrogantes: ¿Cómo afectará la incorporación de poliestireno las propiedades índices de una mezcla asfáltica en caliente?, ¿Qué propiedades índices de la mezcla se afectan? y ¿Cuánto de poliestireno resultará adecuado sustituir?

El poliestireno es un plástico muy versátil, su escogencia se debió al proceso de reciclaje de las bandejas laminas producidas de este, en dicho proceso se observó que las bandejas eran fundidas y el material resultante era pasado por un tornillo extrusor, al bajar su temperatura el material se rigidizaba y terminaba en forma de cilindros de un diámetro aproximado de 3mm, que una vez cortados formaban partículas muy pequeñas pero rígidas. Estas partículas tenían similitud en tamaño con algunos tamaños de los agregados utilizados en las mezclas asfálticas, debido a esto se decidió sustituir parte del material pétreo de la mezcla por el material reciclado de poliestireno.

La investigación se basó en el estudio de dos mezclas asfálticas en caliente, a saber la tipo IV (normas COVENIN 2000/87) y la tipo M19 (Fundas Normas 2010), ensayadas bajo la metodología Marshall según ensayo ASTM D1559, modificadas con poliestireno reciclado y se determinaron sus propiedades índices, con la finalidad de conocer cómo se ven afectadas o modificadas esas propiedades con la presencia de poliestireno reciclado incorporado a la mezcla.

2 Marco metodológico

Se procede a describir cada uno de los pasos para lograr los objetivos planteados.

2.1 Mezcla asfáltica patrón: Tipo IV y tipo M19.

Se comienza con la construcción de una mezcla patrón tanto del tipo IV como M19, para ello fue necesario realizar los ensayos de granulometría a tres tipos de material pétreo, dos gruesos y uno fino. Seguidamente se elaboró una mezcla de agregados construida, tomando como gradación la media de las especificaciones para cada tamiz, con el fin de que la misma no fuera una variable de la investigación y así de esta manera tener estricto control con el tamaño y proporciones del agregado.

En este sentido, se realizaron los diferentes ensayos a los agregados, con el fin de verificar sus propiedades con las normas y garantizar su desempeño en las mezclas según la metodología Marshall.

En las tablas 1 y 2 se presentan los porcentajes pasantes para la Mezcla tipo IV y tipo M19, valores ajustados al valor medio del rango establecido por las bandas límite de máximo y mínimo.

Tabla 1. Especificaciones granulométricas para agregado Mezcla Tipo IV. Porcentajes Pasantes.

Tamiz	mm	Mezcla (%)	Límite Superior %	Límite Inferior %
3/4"	19.050	90	80.00	100.00
3/8"	9.525	70	60.00	80.00
Nº 4	4.699	56.5	48.00	65.00
Nº 8	2.360	42.5	35.00	50.00
Nº 30	0.600	24.5	19.00	30.00
Nº 50	0.360	18	13.00	23.00
Nº 100	0.147	11	7.00	15.00
Nº 200	0.075	5	2.00	8.00

Tabla2: Especificaciones para agregado Mezcla Tipo M19. Porcentajes Pasantes.

Tamiz	mm	Mezcla (%)	Limite Superior %	Limite Inferior %
1"	25	100	100	100
3/4"	19.050	95	90.00	100.00
1/2"	12.500	85	80.00	90.00
3/8"	9.525	68	56.00	80.00
Nº 4	4.699	50	35.00	65.00
Nº 8	2.360	36	23.00	49.00
Nº 50	0.360	12	5.00	19.00
Nº 200	0.075	5	2.00	8.00

Como parámetros importantes de los agregados a intervenir en el diseño de mezcla, se encuentran el peso específico bulk de cada uno de los agregados y el peso específico bulk o bruto de la mezcla de agregados (Gsb).

Se determinó el peso específico de cada tipo de agregado utilizado en la mezcla, tal como se muestra en la tabla 3, con la finalidad de determinar el peso específico bruto del agregado total (Gsb), o de la mezcla según procedimiento de ensayo ASTM C127-88.

Tabla 3. Peso Específico de los Agregados (BULK).

Material	¾"	½"	Pasa # 4
P.E Bulk	2.701	2.667	2.585

De igual manera se determinó el Peso Específico Bruto de la combinación de Agregados en mezcla (Gsb), para la combinación de agregados pétreos de las mezclas tipo IV y tipo M19, según procedimiento de ensayo ya descrito, parámetro este que va a intervenir en la determinación de los vacíos en el agregado mineral (VAM) y los vacíos llenados con asfalto (VLL). Los valores resultados mostrados en la tabla 4 para la mezcla de agregados tipo IV y tipo M19.

Tabla 4. Peso especifico bruto de mezcla tipo IV y tipo M19.

Mezcla	Gsb
Tipo IV	2.612
Tipo M19	2.613

A continuación en las tablas 5 y 6 se muestran las propiedades de los agregados pétreos y el cemento asfáltico utilizados en las mezclas tipo IV y M19.

2.2 Diseño de mezcla, método Marshall.

Con las gradaciones establecidas, se construyeron quince (15) briquetas para cada tipo de mezcla (Tipo IV y M19), variando en grupos de tres briquetas el porcentaje de cemento asfáltico (CA) en 4.00%, 4.50 %, 5.00%, 5.50% y 6.00%. Se mezcló el agregado con el CA a temperatura de mezcla (± 160 °C) y se compacto la briqueta con el martillo Marshall a la densificación de

75 golpes por cara (Tráfico Pesado). Según el procedimiento ASTM D1559.

Tabla 5. Propiedades del agregado pétreo utilizado en la mezcla tipo IV y tipo M19.

Equivalente de Arena (%)	Caras Fracturadas (%)	Partículas Planas y Alargadas (%)	Desgaste de Los Ángeles (%)
74	92.7	6.72	39.82
Especificaciones			
>45%	>80 %	<10%	<40%

Tabla 6. Propiedades del cemento asfáltico utilizado en la mezcla tipo IV y tipo M19.

Peso Específico 25/25 °C	Punto de Inflamación (°C)	Punto de Ablandamiento A/B (°C)	Ductilidad (cm) a 25 °C, 5 cm/min	Solubilidad en CCL4 (%)	Penetración 25 °C, 5 s, 100 g (dmm)
1.032	290	50.4	117.5	100	61
Especificaciones					
1.0 - 1.05	min 232 °C	48-58 °C	>100 cm	>99.5 %	60 - 70

La construcción de las briquetas se realizó en base a un peso de mezcla de 1200 g, donde el cien por ciento (100%) de mezcla se conforma por el porcentaje de partículas de agregado mas el porcentaje de participación del cemento asfáltico, según se ejemplifica en la tabla 7 para la mezcla tipo IV y la tabla 8 para la mezcla tipo M19, mostrados a continuación.

Tabla 7. Pesos de materiales para la briquetas de 5,5% CA. Para mezcla Tipo IV.

MEZCLA DE MATERIALES (CONSTRUIDA) TIPO IV			
Briqueta:	1200 g	% CA=	5.5% 66 g
Mezcla Agregado:	1134 g		94.5%

Tamiz	mm	Proporción %	94.5%	Peso Retenido (g)	Peso Acumulado (g)
¾"	19.050	10.00	9.45	113.40	113.40
3/8"	9.525	20.00	18.90	226.80	340.20
Nº 4	4.699	13.50	12.76	153.09	493.29
Nº 8	2.360	14.00	13.23	158.76	652.05
Nº 30	0.600	18.00	17.01	204.12	856.17
Nº 50	0.360	6.50	6.14	73.71	929.88
Nº 100	0.147	7.00	6.62	79.38	1009.26
Nº 200	0.075	6.00	5.67	68.04	1077.30
CACEROLA		5.00	4.73	56.70	1134.00

2.3 Teórica Máxima (Gmm), ensayo RICE

Para ambas mezclas, tipo IV y tipo M19, y según procedimiento de ensayo ASTM D2041/95 se procedió adeterminar la densidad teórica máxima. En tabla 9 se muestra la tabla resumen para los distintos porcentajes de asfalto y los dos tipos de mezcla.

Con el propósito de determinar el asfalto óptimo en ambas mezclas objeto de estudio, se determinaron todas las propiedades índices de las mezclas, tales como:

Densidad máxima teórica, densidad máxima, vacíos totales, vacíos llenados con asfalto, vacíos en el agregado mineral y se midió la estabilidad y el flujo de las mezclas bajo ensayo. En la tabla 10 se presenta un resumen de los valores encontrados para la mezcla tipo IV y en la tabla 11 para la mezcla tipo M19.

Tabla 8. Pesos para construcción de briquetas para diferentes contenidos de % CA. Para mezcla Tipo M19.

MEZCLA DE MATERIALES (CONSTRUIDA) TIPO M19

Briqueta: 1200 g % CA= 5.5% 66 g
Mezcla Agregado: 1134 g 94.5%

Tamiz	mm	Proporción %	94.5%	Peso Retenido (g)	Peso Acumulado (g)
3/4"	19.050	0.00	0.00	0.00	0.00
3/8"	9.525	5.00	4.73	56.70	56.70
Nº 4	4.699	10.00	9.45	113.40	170.10
Nº 8	2.360	17.00	16.07	192.78	362.88
Nº 30	0.600	18.00	17.01	204.12	567.00
Nº 50	0.360	14.00	13.23	158.76	725.76
Nº 100	0.147	24.00	22.68	272.16	997.92
Nº 200	0.075	7.00	6.62	79.38	1077.30
CACEROLA		5.00	4.73	56.70	1134.00

Tabla 9. Densidad Teórica Máxima (Gmm), para diferentes %CA, Mezcla Tipo IV y M19.

% CA	TIPO IV				
	4.00	4.5	5.00	5.5	6.00
Gmm	2.550	2.530	2.511	2.492	2.474
% CA	M19				
	4.00	4.5	5.00	5.5	6.00
Gmm	2.528	2.509	2.491	2.472	2.454

Tabla 10. Propiedades índices mezcla patrón tipo IV.

% CA	Gmb	Gmm	Va (%)	VAM (%)	VLL (%)	Estabilidad (lb)	Flujo (1/100 ")
4.0	2.303	2.550	9.67	15.37	37.09	2102.10	9
4.5	2.316	2.530	8.47	15.33	44.75	2493.92	10
5.0	2.337	2.511	6.92	15.01	53.9	2696.55	11
5.5	2.396	2.492	3.86	13.32	71.02	2577.05	12
6.0	2.392	2.474	3.31	13.93	76.24	2282.85	14

Tabla 11. Propiedades índices mezcla patrón tipo M19.

% CA	Gmb	Gmm	Va (%)	VAM (%)	VLL (%)	Estabilidad (lb)	Flujo (1/100 ")
4.0	2.295	2.528	9.23	15.67	41.10	1977.98	8
4.5	2.347	2.509	6.46	14.21	54.54	2166.59	9
5.0	2.384	2.491	4.30	13.31	67.69	2739.17	10
5.5	2.366	2.472	4.30	14.42	70.18	2435.58	11
6.0	2.361	2.454	3.80	15.05	74.75	1901.61	13

Partiendo de las propiedades índices de todas las briquetas, el contenido de asfalto óptimo de la mezcla se consigue siguiendo el procedimiento planteado de la Asociación Nacional de Pavimentos Asfálticos (NAPA). En este sentido se consiguió un porcentaje óptimo de asfalto de 5.5% para la mezcla tipo IV y de 5.5% para la mezcla tipo M19.

2.4 Mezcla asfáltica modificada con material reciclado de poliestireno.

Luego de tener definida la mezcla asfáltica de ambos tipos con su respectivo contenido óptimo de cemento asfáltico, se construyó una mezcla asfáltica modificada con material reciclado de poliestireno, por vía seca, base esta de la presente investigación.

Previamente se realizaron una serie de ensayos con la finalidad de conocer los parámetros del poliestireno reciclado necesarios para el diseño de la mezcla asfáltica en caliente modificada. La gradación según procedimiento de ensayo ASTM C136, y el peso específico según procedimiento de ensayo ASTM C127-88, fueron determinantes para este fin, en la tabla 12 se presenta el resumen de estas propiedades.

Tabla 12. Propiedades del poliestireno reciclado.

Gradación Poliestireno Reciclado							
TAMIZ	#4	#8	#10	#16	#20	#30	#50
% MAS FINO	100	8.24	2.09	0.06	0.01	0.01	0.00
Peso Específico Poliestireno Reciclado							
Gs (agua)				Gs (Kerosene)			
1.042				1.043			

Tomando en consideración que el poliestireno reciclado es un material muy liviano y por tanto flota en el agua, fue necesario utilizar el ensayo de gravedad específica de manera modificada utilizando kerosene en lugar de agua.

En cuanto al tamaño, el material de poliestireno reciclado presentó una gradación de tamaño específico de 2,36 mm (tamiz #8), por tal razón la modificación de la gradación en la mezcla construida sólo se hizo en este tamiz en los porcentajes del 10%, 20% y 50% del peso.

Es importante tener en cuenta, que los pesos específicos de los materiales, agregados pétreos y poliestireno reciclado, tienen una variación superior al 20%, lo que amerita una corrección por volumen de la mezcla propuesta. De esta manera se ajustan los porcentajes de participación de cada uno de los agregados tomando en cuenta el diferencial que existe entre las gravedades específicas de los materiales.

Determinados los pesos, tomando en consideración la corrección volumétrica, se procedió a la elaboración de las briquetas de mezcla modificada siguiendo el mismo procedimiento Marshall, establecido por la ASTM D1559.

Se construyeron nueve (9) briquetas para cada tipo de mezcla, tres (3) para una sustitución del 10% con poliestireno reciclado, tres (3) para 20% y tres (3) para

50% respectivamente, y se ensayaron bajo los parámetros establecidos para el ensayo Marshall.

Se procedió a determinar las propiedades índices de las mezclas modificadas en los distintos porcentajes de poliestireno reciclado para los dos casos de mezcla, tipo IV y tipo M19, en lo que se refiere a gravedad específica bruta, gravedad específica máxima, vacíos totales, vacíos llenados de asfalto, vacíos en el agregado mineral, estabilidad y flujo.

Se determinó el porcentaje de asfalto efectivo y absorbido en mezcla, para los dos tipos de mezcla como se muestra en la tabla 13.

Tabla 13. Asfalto absorbido y efectivo. %CA=5.50%

% Poliestireno Reciclado	Mezcla Tipo IV		Mezcla Tipo M19	
	Asfalto absorbido (% Pba)	Asfalto efectivo (% Pbe)	Asfalto absorbido (% Pba)	Asfalto efectivo (% Pbe)
0	1.509	4.074	1.152	4.411
10	1.020	4.536	1.713	3.881
20	1.456	4.124	1.869	3.734
50	2.712	2.938	3.164	2.510

3 Análisis de Resultados.

Se presenta el conjunto de resultados para cada una de las mezclas y variantes ensayadas para el estudio de su comportamiento.

3.1. Mezcla Asfáltica en Caliente Patrón (MAC), tipo IV y tipo M19.

En la tabla 14 para la mezcla tipo IV, y tabla 15 para la mezcla M19, se exponen las propiedades para el porcentaje de asfalto óptimo.

3.2 Mezcla Asfáltica en Caliente Modificada con poliestireno reciclado, (MACM).

El criterio que prevaleció al hablar de mezcla asfáltica en caliente modificada fue incorporar un nuevo material, denominado poliestireno reciclado, a la mezcla construida de agregados pétreos, modificación hecha por vía seca. Tomando en cuenta la gradación del material modificador, donde más del 90% del material queda retenido en el tamiz #8, por lo que solo se consideró modificar la gradación de las mezclas en este único tamiz y para lo que se consideraron tres porcentajes: 10,20 y 50%, por tipo de mezcla.

Tabla 14. Propiedades Marshall mezcla patrón tipo IV.

MEZCLA TIPO IV							
Asfalto Optimo (%)	Gmb	Gmm	Va (%)	VAM (%)	VLL (%)	Estabilidad (lb)	Flujo (1/100 ")
5.5	2.396	2.492	3.86	13.32	71.02	2577.05	12.00

Tabla 15. Propiedades Marshall mezcla patrón tipo M19.

MEZCLA TIPO M19							
Asfalto Optimo (%)	Gmb	Gmm	Va (%)	VAM (%)	VLL (%)	Estabilidad (lb)	Flujo (1/100 ")
5.5	2.366	2.472	4.3	14.42	70.18	2435.58	11

3.3 Análisis de la Gravedad Específica Bulk de Agregados (Gsb), Mezcla asfáltica en caliente modificada tipo IVy tipo M19.

En la figura 1, se representa gráficamente la gravedad específica bruta o bulk de la combinación de los agregados, pétreos combinados con el poliestireno reciclado en las proporciones de 0%, 10%, 20% y 50%. La tendencia de las curvas en ambas mezclas es descendente, correspondiendo con la participación en aumento del material con menor peso específico y que ocupa mayor volumen para una relación de peso conservada. La pendiente de la curva de la mezcla M19 se perfila mayor, debido a que es una mezcla más gruesa respecto a la mezcla tipo IV.

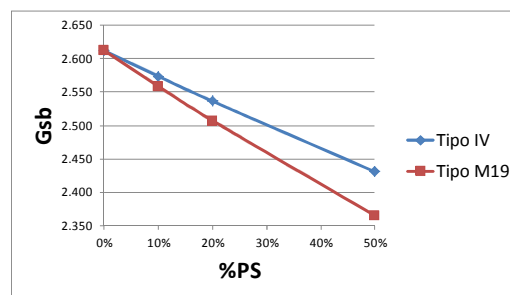


Fig. 1. Gravedad específica Bulk de la combinación de agregados (Gsb) vs. %Poliestireno reciclado (PS)

3.4 Análisis de la Gravedad Teórica Máxima de mezcla (Gmm) y Gravedad específica Bulk de mezcla (Gmb). Mezcla asfáltica en caliente modificada tipo IVy tipo M19.

Este mismo comportamiento descendente, se observa en la Gravedad Máxima Teórica y Bulk de las mezclas ensayadas, comportamiento acorde con la participación en aumento de un agregado con menor peso específico, en donde el peso se conserva pero el volumen aumenta, a pesar de tomar en consideración la corrección por diferencial de pesos específico.

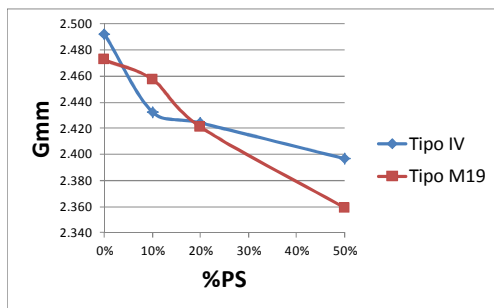


Fig. 2. Gravedad Teórica Máxima (Gmm) vs. %Poliestireno reciclado.

Se evidencia la importancia que tiene la gradación del material, dado que la mezcla tipo IV es definida como una arena bien gradada y la mezcla tipo M19 como una grava bien grada, esta diferencia en las proporciones del esqueleto mineral y el llenante o material de menor tamaño, está influyendo en mayor grado en la mezcla más gruesa en la medida que aumenta la participación del poliestireno reciclado. La disminución total de gravedad máxima teórica (Gmm), fue mayor para la mezcla más gruesa, mientras que el diferencial de Gmm para el 10% de material modificador fue mucho mayor para la mezcla más fina.

Este comportamiento experimentado en la gravedad máxima teórica de las mezclas, se repite para la gravedad bulk o bruta, figura 3, donde se consideran los vacíos ocupados por aire en mezcla.

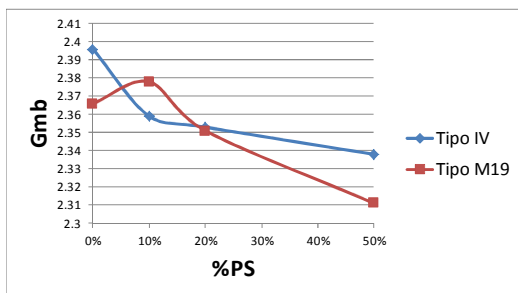


Fig. 3. Gravedad Específica bruta de mezcla (Gmb) vs. %poliestireno reciclado.

La mezcla M19 respecto a la mezcla tipo IV, presenta un comportamiento dispar en el 10% de poliestireno reciclado. Para la mezcla M19, que es una mezcla más gruesa, en este punto hay una disminución de espacios ocupados por aire que ahora son ocupados por poliestireno, para continuar con el aumento de volumen por incremento de material modificador hasta alcanzar una disminución del Gmb del 10% aproximadamente, respecto a la Gmb de la mezcla patrón, comparativamente con el 7% de disminución para la mezcla tipo IV.

3.5 Análisis de las propiedades índices de las mezclas en caliente modificadas con poliestireno reciclado (MACM), tipo IV y tipo M19.

3.5.1 Asfalto Efectivo (Pbe): Se establece un primer análisis al asfalto efectivo en las mezclas objeto de estudio, donde en la figura 4 se observa una disminución de éste en la medida que aumenta la participación de poliestireno reciclado, tanto en la mezcla tipo IV como tipo M19, ya que el peso del poliestireno reciclado que sustituye al agregado tiene un volumen mayor y por tanto la superficie a cubrir por el asfalto también es mayor.

La tendencia es a disminuir el asfalto efectivo en la medida que aumenta la presencia de poliestireno reciclado en mezcla, esto se corresponde con la presencia de mayor superficie a cubrir.

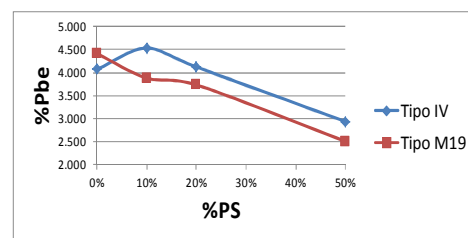


Fig. 4. Asfalto Efectivo en mezcla %Pbe vs. %poliestireno reciclado.

Igualmente se puede observar en la figura 4 y en la tabla 13, que hay una disminución importante en el porcentaje de asfalto efectivo en ambas mezclas objeto de estudio. Esta disminución se ve más marcada en la mezcla tipo M19.

3.5.2 Vacíos Totales en Mezcla (V_a): En la figura 5 se presenta la tendencia de esta propiedad de importancia en las mezclas asfálticas en caliente. Como se puede observar, la tendencia para ambas mezclas analizadas en el estudio es a disminuir los vacíos totales en mezcla en la medida que se incorpora material modificador, poliestireno reciclado.

Esta tendencia se marca con mayor fuerza en la mezcla tipo M19.

3.5.3 Vacíos Llenados en mezcla (V_{ll}): Esta propiedad índice de las mezclas asfálticas, en correspondencia con los vacíos totales, tiende a aumentar en ambas mezclas analizadas en la presente investigación, ver figura 6. El mayor aumento de vacíos llenados se evidencia en la mezcla tipo VI. La tendencia para la mezcla tipo M19 fue menos marcada.

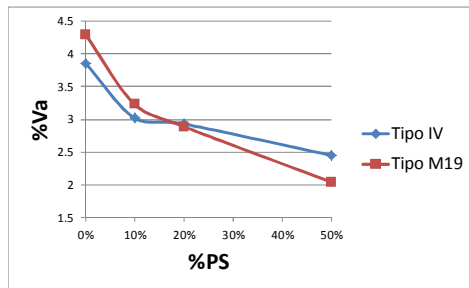


Fig. 5. Vacíos Totales (%Va) vs. %poliestireno reciclado

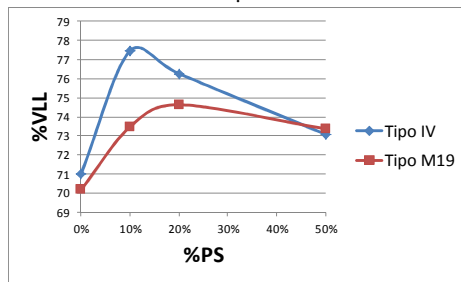


Fig. 6. Vacíos llenados (%VLL) vs. %poliestireno reciclado.

3.5.4 Vacíos en el Agregado Mineral (VAM):

En la figura 7 se presenta el comportamiento de ambas mezclas estudiadas en función del porcentaje de poliestireno reciclado incorporado en la mezcla asfáltica en caliente y los vacíos en el agregado mineral. Como se puede observar, ambas mezclas experimentan una disminución o pérdida de estos vacíos en mezcla.

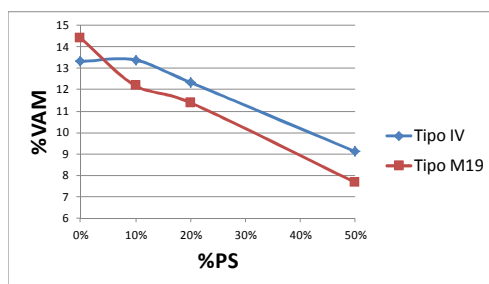


Fig. 7. Vacíos en el agregado mineral (%VAM) vs. %poliestireno

3.5.3 Estabilidad y flujo: La Estabilidad se afectó favorablemente en ambas mezclas, tal como se observa en la figura 8. Para todos los porcentajes de poliestireno reciclado incorporado y para ambas mezclas, esta propiedad aumentó...

En cuanto al comportamiento del Flujo de las mezclas estudiadas, en la figura 9 se muestra la tendencia en función del porcentaje de poliestireno reciclado incorporado y del tipo de mezcla.

Para ambas mezclas, la tendencia de esta propiedad fue a disminuir considerablemente.

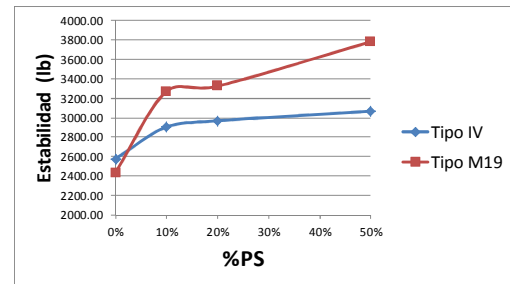


Fig. 8. Estabilidad vs. %poliestireno reciclado

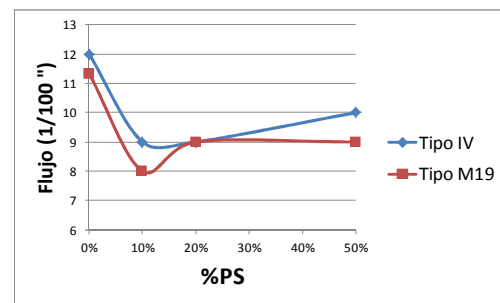


Fig. 9. Flujo vs. %poliestireno reciclado

Es importante resaltar que la deformación permanente (flujo) de la mezcla se mantiene entre el rango de valores establecido por las normas COVENIN 2000/87, números estos fijados entre 8 y 14 1/100 pulgadas.

4 Conclusiones.

En base a los planteamientos iniciales y de acuerdo al análisis de los resultados obtenidos, se establecen las siguientes conclusiones:

Es factible la utilización de material de poliestireno reciclado como modificador de una mezcla asfáltica en caliente por vía seca y por lo tanto su disminución como pasivo ambiental.

Al utilizar el poliestireno reciclado como modificador de una mezcla asfáltica en caliente, las propiedades índices de esas mezclas en algunos casos mejoran y en otros se mantienen en un rango aceptable de comportamiento.

La absorción de asfalto se expresa como el porcentaje en peso del agregado, más que como el porcentaje del peso total de la mezcla. Como se sustituyó en ambas mezclas el agregado pétreo por un material más liviano, el porcentaje de asfalto absorbido aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de sustitución del poliestireno reciclado en mezcla. El asfalto efectivo (Pbe) por ser la

porción de asfalto que cubre el agregado mineral, disminuye a medida que se incrementa en mezcla el porcentaje de poliestireno reciclado, que por ser de volumen mayor que el agregado pétreo que sustituyó la superficie a cubrir por el asfalto es mucho mayor.

Los vacíos totales (Va) en ambas mezclas disminuyen, ya que al aumentar el porcentaje de absorción de asfalto (Pba) parte de los vacíos ocupados por aire fueron sustituidos por asfalto a medida que se aumenta el porcentaje de poliestireno reciclado en mezcla.

Como el asfalto efectivo (Pbe) y los vacíos totales (Va) disminuyen al incrementar el porcentaje de poliestireno reciclado en ambas mezclas, el porcentaje de vacíos en el agregado mineral (VAM) disminuye, ya que representa los vacíos entre las partículas de agregado de la mezcla compactada, incluyendo los vacíos de aire y el contenido de asfalto efectivo.

Los vacíos llenados con asfalto (VLL) representan el porcentaje de los vacíos en el agregado mineral (VAM) que se llenan con asfalto, no incluye el asfalto absorbido, por lo que aumentan al incrementar el porcentaje de poliestireno reciclado en ambas mezclas.

Tanto en la mezcla asfáltica tipo IV y tipo M19 modificada, se puede notar que las mezclas toleran un máximo de poliestireno reciclado que se encuentra en una banda entre el 10% y el 20% sobre el material pétreo retenido en el tamiz #8. Con este porcentaje se pueden mantener las propiedades índices en el rango de las especificaciones, mejorando notablemente la Estabilidad.

Un porcentaje máximo del 20% de poliestireno reciclado sustituido en la mezcla asfáltica Tipo IV, representa un 0.76% del peso de la mezcla, es decir, 7.60 kg por cada tonelada de mezcla asfáltica. Esto representa 1345 bandejas de poliestireno termo formado de dimensiones 20cmx20cmx2.5mm y peso 5.65 g, que ocupan un volumen de 100875 cm³ apiladas. Esto representa un aporte significativo en la reutilización de este pasivo ambiental.

Un porcentaje máximo del 20% de poliestireno reciclado sustituido en la mezcla asfáltica Tipo M19, representa un 1.07% del peso de la mezcla, es decir, 10.7 kg por cada tonelada de mezcla asfáltica. Esto representa 1894 bandejas de poliestireno termo formado de dimensiones 20cmx20cmx2.5mm y peso 5.65 g, que ocupan un volumen de 142050 cm³ apiladas. Esto representa un aporte significativo en la reutilización de este pasivo ambiental.

Con la sustitución de poliestireno en la mezcla, tanto tipo IV como tipo M19, unas de las propiedades favorecidas fue la densidad de la mezcla, esta disminuyó en promedio 1.7% para la mezcla tipo IV y un 0.63% para la tipo M19, debido a que el poliestireno es mucho más liviano que el material pétreo que sustituyó, esto trae como consecuencia una mezcla más ligera lo que

sería un beneficio a la hora de transportarla a sitios lejanos de las plantas de asfalto.

La Estabilidad también resultó mejorada con el uso de poliestireno, ya que aumentó en promedio considerablemente, en 13.9% para mezcla tipo IV y en 35.4% para la tipo M19. Esta propiedad, es un factor determinante a la hora de diseñar espesores de capas de carpeta de rodamiento, condición que puede representar una disminución en el espesor de estas capas asfálticas.

El flujo que representa la deformación permanente, en las mezclas estudiadas tipo IV y tipo M19 disminuyó hasta en tres puntos porcentuales y tiende a estabilizarse cuando el porcentaje de poliestireno reciclado sustituido en mezcla supera el 20%, manteniéndose en el rango recomendado en las especificaciones. Es importante que esta propiedad haya disminuido, esto le da un valor agregado a la mezcla modificada ya que disminuyen las deformaciones en las capas asfálticas como el ahuellamiento, corrugaciones y deformación por empuje.

Aunque el efecto que tiene el haber modificado las mezclas asfálticas en caliente, tanto del tipo IV y tipo M19, con el poliestireno reciclado es similar, podemos notar que la mezcla tipo IV siendo más densa mostró una mayor holgura para mezclar con el poliestireno reciclado, esta es una mezcla con más finos (clasificada como una SW) pero los rangos de mejoría o aprovechamiento del modificador fueron menores comparativamente con la mezcla M19, que es una mezcla más gruesa (clasificada como una GW) donde la holgura de mezcla con el poliestireno reciclado fue ligeramente menor pero el rango de mejoría o aprovechamiento del modificador fue mucho mayor en comparación.

Recomendaciones

Realizar investigaciones similares con otros tipos de mezcla.

Utilizar partículas de poliestireno reciclado con formas más irregulares y angulosas con la finalidad de evaluar mejor los parámetros de vacíos llenados con asfalto (VLL).

Evaluar mediante una investigación, la incidencia del poliestireno reciclado en la temperatura de mezcla y/o compactación

Estudiar el porcentaje óptimo de asfalto para diferentes porcentajes de sustitución de poliestireno reciclado.

Referencias

Alonso María S, Lozano Abel R, Madregal Sergio O, Vilte Eduardo D, Apaza Adriana M, Sarabia Jaime, I, 2012, Degradación del Poliestireno y Polipropileno. [Pagina Web en Línea]. Disponible en:

<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/aidis12/plasticos.pdf>. [Consulta: 2016, Abril 7].

Ecoplas 2011, Poliestireno características y ventajas respecto al medio ambiente. [Pagina Web en Línea]. Disponible en: <http://www.ecoplas.org.ar/pdf/38.pdf>. [Consulta: 2016, Marzo 3].

Figueroa Ana S, Sánchez Arnulfo, Reyes Fredy A, 2007, Caracterización Física de un Asfalto Modificado con Poliestireno y Llantita Triturada; Universidad de la Salle Colombia, Pontificia Universidad Javeriana Colombia. [Pagina Web en Línea]. Disponible en:

<http://revistas.lasalle.edu.co/index.php/ep/article/viewFile/1954/1820>. [Consulta: 2016, Marzo 01].

Instituto Venezolano del Asfalto, 2004, Normativa INVEAS -2004, Disponible en Línea: <http://es.slideshare.net/rosanalara1/versin-inveas-2004-asfalto>. [Consulta: 2015, Octubre 15].

Norma Venezolana COVENIN 2000:1987, 1987, Sector Construcción. Especificaciones. Codificación y Mediciones. Parte 1: Carreteras. Fondonorma.

Organización de Las Naciones Unidas (ONU), 1997, Protocolo de Kioto de La Conversación Marco de Las Naciones Unidas Sobre El Cambio Climático. Disponible en Línea: http://unfccc.int/portal_espanol/informacion_basica/protocolo_de_kyoto/items/6215.php. [Consulta: 2015, Julio 10].

Reyes Oscar, Troncoso Juan R, Reyes Fredy A, 2005, Comportamiento Mecánico y Dinámico de una Mezcla Asfáltica con Adición de Fibras; Facultad de Ingeniería Universidad Militar Nueva Granada y Facultad de Ingeniería Pontificia Universidad Javeriana Bogotá D.C Colombia. [Pagina Web en Línea]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2332390>. [Consulta: 2016, Febrero 18].

Rondón Hugo, Gómez Wilmar, Castro William, 2010, Evaluación de las propiedades mecánicas de una mezcla densa en caliente modificada con un desecho de polietileno de baja densidad (PEBD); Universidad Distrital Francisco José de Caldas DC. Colombia, [Pagina Web en Línea]. Disponible en:

<http://www.scielo.cl/pdf/ric/v25n1/art04.pdf>. [Consulta: 2016, Marzo 22].

Rondón Hugo, González Gioconda, Reyes Freddy, 2009, Comportamiento de dos mezclas asfálticas venezolanas en caliente, modificadas con desecho de policloruro de vinilo; Universidad de los Andes Venezuela, Universidad Católica de Colombia y Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia. [Pagina Web en Línea]. Disponible en: <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaingenieria/article/viewFile/1127/1083>. [Consulta: 2016, Marzo 03].

The American Association Of State Highway And Transportation Officials (AASHTO) Part 1 Specifications, 1986, Part 2 Methods Of Sampling And Testing, Fourteenth Edition. Standar Specifications for the Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing.

Briceño, Johannes: Ingeniero Civil, Profesor Asistente, Departamento de Vías, Facultad de Ingeniería, Escuela Civil, Universidad de los Andes. Mérida Venezuela.

González de Celis, Gioconda: Ingeniero Civil, Profesora Titular, Departamento de Vías, Facultad de Ingeniería, Escuela Civil, Universidad de los Andes. Mérida Venezuela. Correo electrónico: giocondagonzalez9@gmail.com

Capítulo 12

Determinación de níquel en soluciones acuosas empleando un sistema FIA-EAA con minicolumna de preconcentración

Rondón, Wendy^{*1}; Villegas, Miguel²; Lujano, Juan³; Moreno, María²; Peña, Yesenia²

¹Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas, Venezuela.

²Escuela de Ingeniería Química, Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela.

³ECOGEST Ingenieros C.A., Caracas, Venezuela.

*wrondon@ivic.gob.ve

Resumen

Un sistema de flujo continuo semi-automático con minicolumnas de preconcentración acoplado a un Espectrómetro de Absorción Atómica por llama (FIA-EAA) fue empleado para determinar ultratrazas de níquel en aguas naturales. La detección del metal en el sistema se obtuvo mediante la formación de un quelato neutro con la reacción del metal y pirrolidinditiocarbamato de amonio, el cual fue retenido en una minicolumna cargada con material vegetal de *Medicago sativa* recubierto con gel de sílice. Luego de la preconcentración, este quelato fue eluido con un solvente orgánico y llevado al detector espectroscópico. La caracterización del material adsorbente se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido con análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX). Para el sistema FIA-EAA se calculó el límite de detección y factor de preconcentración ($LD=0,0013 \mu\text{g L}^{-1}$, $FPC=150,72$) con una frecuencia de muestras de 20 h^{-1} . Los datos de equilibrio se ajustaron a los modelos de Langmuir y Dubinin-Radushkevich (q_{max} : $0,88 \text{ mg g}^{-1}$ y $0,66 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente). La validez del método se evaluó con el estudio de recuperación para aguas naturales, donde se obtuvo 100 % de recuperación, lo cual confirma la aplicabilidad del método.

ISBN: 978-980-11-1858-9



9 789801 118589

1 Introducción

En los últimos años el tema de la contaminación ha generado gran preocupación a nivel mundial debido al acelerado crecimiento tecnológico e industrial que vive nuestra población, causando graves desequilibrios ambientales; siendo la contaminación en aguas por metales pesados una de las problemáticas que más influye sobre nuestro hábitat, los mismos son considerados de alta peligrosidad debido a su no biodegradabilidad y su alta toxicidad a bajas concentraciones (Reyes y col., 2006). La Agencia de Protección del Medio Ambiente (Environmental Protection Agency, EPA) determina que los metales más peligrosos son el mercurio y el plomo, sin embargo, existen otros elementos como el berilio, cromo, cadmio, níquel, entre otros, que también se encuentran incluidos en este grupo. Es por ello que se han creado innumerables métodos que permiten la determinación de trazas de iones metálicos, entre los cuales se encuentran la Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Espectroscopia de Emisión acoplado a un Espectrómetro de masas (ICP-MS) (Marinsky y col., 1997), sin embargo los dos últimos son los más sensibles y usado de estos equipos, presentan un alto costo de operación y mantenimiento. Es por ello que en este trabajo de investigación se propone el uso de un equipo de Espectrometría de Absorción Atómica de llama acoplado a un sistema de flujo continuo de inyección denominado sistema FIA con preconcentración empleando minicolumnas. Los sistemas FIA, han sido propuestos por la posibilidad de tratar las muestras en línea, altamente reproducibles, eficientes y por lo general usan pocas cantidades de muestras y reactivos, conllevando a generar pocos desechos (Dadfarnia y col., 2005). Cuando a estos sistemas se les añade un módulo de separación como lo son las minicolumnas analíticas, permiten que los análisis sean llevados a límites por debajo de los límites habituales de una técnica EAA. Es así como materiales adsorbentes son estudiados para lograr la máxima retención (preconcentración) y separación posible del analito de la matriz de la muestra, a lo que se conoce como extracciones en fases sólida (SPE, por sus siglas en inglés) (Yin y col., 2005). Generalmente el material adsorbente utilizado en las minicolumnas está constituido por alúminas, C_{18} -sílica, carbón activado, resinas iónicas, polímeros, sustancias biológicas, nanocompuestos, entre otros (Liu y col., 2005). La propuesta de este trabajo es emplear un biosorbente constituido por *Medicago sativa* inmovilizado en gel de sílice como un material amigable con el ambiente para la preconcentración de iones de níquel contenidos en soluciones acuosas.

2 Metodología

La síntesis del biosorbente inmovilizado en gel de sílice fue llevada a cabo en el Laboratorio de Calidad Ambiental de la Universidad Metropolitana (UNIMET). La caracterización del biosorbente inmovilizado, la evaluación de la capacidad de remoción en batch y la preconcentración del níquel empleando un sistema FIA se realizaron en la Unidad de Microscopía Electrónica y en el Laboratorio de Química Analítica del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

2.1 Preparación y caracterización de la materia prima de *Medicago sativa*.

Esta etapa consistió en la germinación del material vegetal, en la inactivación enzimática del tejido vegetal, secado de la planta, transformación física (molienda) y acidificación del material vegetal.

2.2 Inmovilización del material vegetal *Medicago sativa* en una matriz de gel de sílice.

La inmovilización del material vegetal se realizó en varios pasos. Inicialmente a 4,5 g del material vegetal se le agregó una solución de 6 ml de ácido acético al 99,8 % v/v y 11 mL de agua doblemente destilada, la cual fue agitada por 2 min y posteriormente se agregaron otros 4 mL de agua doblemente destilada. Con un gotero se adicionó gota a gota una solución preparada de 5 mL de silicato de sodio al 28,53 % p/p y 13 mL de agua doblemente destilada y se agitó en plancha magnética hasta formarse el gel. La muestra se siguió agitando por 1 h y 36 min agregando gotas adicionales de silicato de sodio cada 10 min. Seguidamente se dejó reposar la muestra a temperatura ambiente ($22,0 \pm 0,2$) °C por una hora hasta gelificar. La muestra fue cortada en cuadritos e introducida en un beaker y cubierta con etanol al 99,8% v/v por 14 h. A partir de este paso el material vegetal recubierto en gel de sílice se conocerá como biosorbente inmovilizado en gel de sílice. Este material fue lavado con etanol 3 veces hasta obtener 4,0 unidades de pH en los eluidos. Posterior a esto, el biomaterial se introdujo en un beaker llevado a una estufa para su deshidratación, empleando para ello una rampa de temperatura de 10 °C a partir de 50 °C hasta alcanzar 90 °C por 1 h. Al obtener el material soportado en gel de sílice deshidratado, se procedió a moler y tamizar este material.

2.3 Caracterización de las propiedades físicas del biosorbente inmovilizado.

La morfología del material se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), recubriéndola previamente con carbono y observada en un microscopio marca FEI Quanta 200® (USA) acoplado a un es-

pectrómetro de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

2.4 Instrumentos de medida.

Como sistema de detección se empleó un Espectrómetro de Absorción Atómica con llama Perkin Elmer 5100 PC (Norwalk, CT, USA) equipado con una bola de impacto en el nebulizador y una lámpara de cátodo hueco de Ni operando a una longitud de onda de 232nm. Como corrector de fondo se utilizó una lámpara de deuterio y las condiciones de los gases fueron de aire/acetileno 10/2 L min⁻¹. Para el control del pH se utilizó un Professional Benchtop pH meter BP 3001 (TransInstrument, Singa-pore).

2.5 Determinación de las isothermas de sorción para el níquel

Esta fase consistió en optimizar los parámetros analíticos de sorción en batch (fuera de línea) para el níquel y determinar las isothermas de sorción que ajustaran los datos analíticos. Las isothermas evaluadas fueron Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich, las cuales son las más utilizadas en estéticos de sistemas condensados (Rondón y col., 2013).

2.5.1 Curva de calibración para el níquel

Se prepararon soluciones estandarizadas a partir de un patrón de níquel de 1000 mg L⁻¹ (Merck 99,99 % v/v) aforando con agua desionizada 18 MQ (Millipore, Milli QTM) para cubrir un rango de concentración de (0,0-7,0) mg L⁻¹ Ni²⁺ para la curva de calibración por aspiración directa con EAA (Aragón y col., 2011) y de (0,0-120,0) µ L⁻¹ Ni²⁺ para la curva de calibrado empleando el sistema FIA-EAA. La respuesta instrumental del equipo EAA son unidades de absorbancias versus la concentración evaluada, mientras que para el sistema FIA-EAA se obtienen diagramas, que son valores de absorbancias versus el tiempo de medida (Cerdá 2006). Todas las mediciones se hicieron por triplicado para establecer su incertidumbre.

2.5.2 Optimización de los parámetros analíticos de adsorción de níquel sobre el biosorbente inmovilizado.

Los parámetros analíticos de adsorción de níquel en el sistema fuera de línea o en batch se optimizaron, siguiendo el método univariado (Rondón y col., 2013) para lo cual se emplearon 250 mL de disoluciones de Ni²⁺ a una concentración de 5 mg L⁻¹. Los parámetros evaluados fueron: el medio de la solución (1-5) unidades de pH, cantidad de bioadsorbente (10-30) mg, tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente (10-60) min y concentración inicial (1-6) mg L⁻¹ Ni²⁺. Las soluciones se colocaron junto con el material adsorbente en balones fondo redondos sellados y agitados a 1200 rpm en un vórtex (agitador eléctrico).

El porcentaje de remoción de níquel, se calculó mediante la ecuación 1.

$$\% \text{Remoción} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} 100 \quad (1)$$

Donde C_i corresponde a la concentración inicial del analito (mg L⁻¹) y C_f a la concentración final (mg L⁻¹) después de la remoción.

La capacidad de adsorción denominada q_e (mg g⁻¹) que es la cantidad de analito en el equilibrio por gramo de material bioadsorbente, fue calculada empleando la ecuación 2, donde m es la masa del bioadsorbente óptimo empleado y V (L) es el volumen de la solución de níquel. Las ecuaciones 3-7, son las empleadas para el cálculo de las isothermas de adsorción.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (2)$$

$$q_e = q_{mL} \frac{bC_f}{1 + bC_f} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_f \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \beta \varepsilon^2 \quad (5)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_f} \right) \quad (6)$$

$$E = (-2\beta)^{-\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Donde q_{mL} (mg g⁻¹) y b (L mg⁻¹) son los parámetros de Langmuir y expresan la máxima capacidad del adsorbente para completar el llenado de la monocapa y una constante relacionada con la energía de adsorción, respectivamente. K_f y n son los parámetros empíricos de Freundlich y están relacionados la estimación de la capacidad del bioadsorbente para retener el catión divalente en sistemas heterogéneos (o poca homogeneidad de la superficie del material) y la buena intensidad adsorción (n ≥ 1) en el rango de concentración estudiado. Finalmente el mecanismo de adsorción y la interacción entre el níquel y el bioadsorbente puede evaluarse con los parámetros de Dubinin-Radushkevich (DR). La distribución de la energía Gaussiana esta descrita por el parámetro (ε), que es el potencial de Polanyi, el cual permite calcular q_{mDR} (mg g⁻¹) y β, siendo este último, el parámetro que permite calcular la energía de retención media (E) la cual establece la naturaleza química del mecanismo de retención (fisisorción o quimisorción). Para una E ≤ 8 kJ mol⁻¹ se establece que el mecanismo es vía fisisorción y para valores E ≥ 16 kJ mol⁻¹ se dice que la tendencia es hacia quimisorción (Manasi y col., 2014).

2.6 Construcción de la configuración de flujo continuo empleado.

Para la construcción del sistema de flujo continuo se empleó: 1) una bomba peristáltica Gilson® Minipuls-3 de cuatro canales, equipada con tuberías de polivinilcloruro (PVC) para la propulsión de las soluciones y reactivos hacia el sistema; 2) un bucle entrelazado de reacción (serpentin) de 175 cm para la formación del complejo Ni-(PDC)₂ (pirrolidinditiocarbamato de amo-

nio, APDC + Ni^{2+}) y un serpentín lineal (coil) para cargar los μL de solvente orgánico (metilisobutilcetona, MIBK); ambos serpentines fueron construidos en el laboratorio con tuberías de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,5 mm de diámetro interno; el volumen de MIBK usado en este sistema fue determinado a través de la ecuación del volumen de un cilindro; 3) dos válvulas de inyección manual Rheodyne® para la inserción de la muestra, la comunicación de los distintos dispositivos del sistema y para cambiar el sistema de preconcentración a elución; 4) una minicolumna analítica empaquetada con el material bioadsorbente y 5) una botella de desplazamiento para el transporte de MIBK dentro del sistema FIA. En la Figura 1 se muestran cada uno de los componentes indicados, así como el acoplamiento del sistema FIA hacia el detector de absorción atómica. Este acoplamiento se realizó empleando una simple tubería del sistema FIA al nebulizador del espectrómetro. El sistema fue utilizado en condiciones isotérmicas del laboratorio ($22,0 \pm 0,2$) °C.

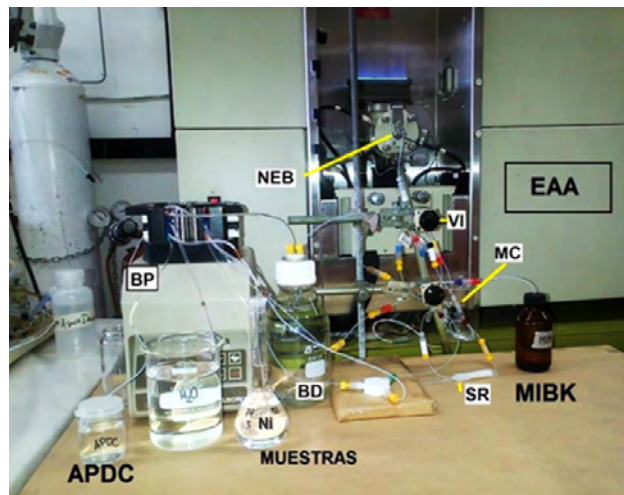


Fig. 1. Componentes del sistema FIA-EAA. BP: bomba peristáltica, VI: válvulas de inyección, BD: botella de desplazamiento, SR: serpentín de reacción, MC: minicolumna con material adsorbente, NEB: nebulizador. La conexión del sistema FIA al equipo EAA se hace por una tubería al nebulizador. La MIBK se recoge en la BD para ser reusado.

2.6.1 Construcción de la minicolumna analítica empleada con el material.

La minicolumna fue construida con una tubería de PTFE con diámetro interno de 4,0 mm. Esta minicolumna fue cargada con 20 mg del biosorbente ocupando un espacio interno de 3,0 mm de longitud como se muestra en la Figura 2. Se colocaron trocitos de fibra de vidrio en cada extremo para evitar pérdidas del material.

2.6.2 Sistema de flujo continuo.

El procedimiento utilizado por Petit y Rondón, 2013 consta de dos etapas: una etapa de preconcentración y una de elución. En la etapa de preconcentración

(Figura 3), la muestra fue transportada continuamente a través del sistema FIA durante un tiempo de preconcentración óptimo y se mezcló con el APDC en el serpentín de reacción (SR y/o MR). El quelato allí formado se retuvo en la minicolumna del biosorbente, la cual se encuentra localizada en el bucle de la válvula de inyección V1, mientras que la matriz de la muestra se envió al desecho (D). Durante esta etapa, una corriente de agua alimentó el nebulizador del EAA y se estableció la línea base y el coil de MIBK (S_{MIBK}) se cargó con μL de solvente. Al culminar el tiempo de preconcentración (ver Figura 4), se invirtieron simultáneamente el sentido de las válvulas de inyección, de manera que el quelato sorbido en la minicolumna fue eluido con el paso de la MIBK, llevando al quelato hacia el sistema de detección. Como medida analítica se utilizó la Absorbancia que es el valor correspondiente a la altura máxima del pico obtenida como respuesta instrumental vs el tiempo (diagrama).

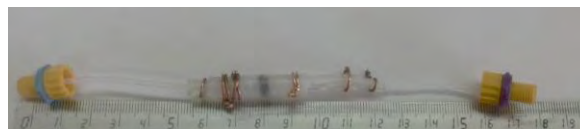


Fig. 2. Minicolumna de preconcentración con 20 mg de material vegetal inmovilizado en gel de sílice.

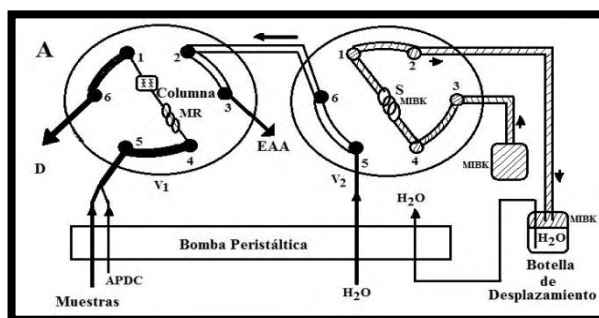


Fig. 3. Etapa de Preconcentración para el FIA-EAA.

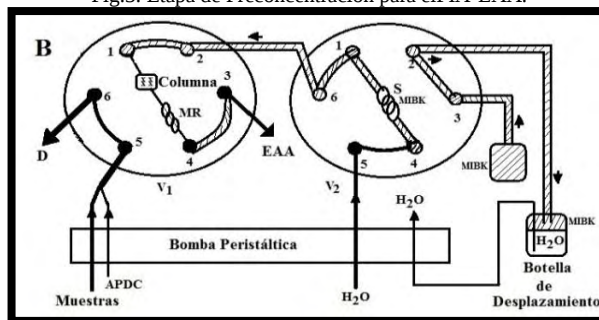


Fig. 4. Etapa de Elución para el FIA-EAA.

2.6.3 Ensayos preliminares para la obtención de una señal analítica de la configuración FIA-EAA.

Con la finalidad de probar el funcionamiento de la configuración FIA-EAA se prepararon soluciones de

concentración $100 \mu\text{g L}^{-1}\text{Ni}^{2+}$, a partir de una solución patrón de 1000 mg L^{-1} de Ni^{2+} (nitrato de níquel disuelto en ácido nítrico, con una concentración de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, Merck). Después de la etapa de preconcentración de la muestra, fue determinado el tiempo de elución, que es el tiempo que le tomó al quelato llegar al EAA. Cuando se logró obtener la máxima sensibilidad se procedió a estudiar el comportamiento de la minicolumna a diferentes valores de pH. Posteriormente se preparó una curva de calibración a ese pH óptimo en el rango de concentraciones entre $0,0-120,0 \mu\text{g L}^{-1}\text{Ni}^{2+}$ para determinar su comportamiento lineal.

2.7 Exactitud del método y análisis de muestras reales.

La exactitud del método para determinar níquel en diferentes muestras de aguas se verificó mediante un estudio de recuperación. Para ello se tomaron tres muestras de agua de un drenaje de una mina ubicada en el Parque Nacional General Juan Pablo Peñaloza, en la parte alta de la montaña, a 2500 m.s.n.m. , Sector Las Minas, Aldea Las Tapias, Bailadores, Municipio Rivas Dávila, estado Mérida, que según estudios geológicos es rico en minerales como plomo, cobre, cobalto y probablemente níquel (García y col., 1977). Las muestras fueron recolectadas en envases plásticos, acidificadas con HNO_3 y refrigeradas a 4°C hasta su traslado al laboratorio. El estudio de recuperación se realizó mediante la fortificación de estas muestras, adicionando concentraciones conocidas de níquel, comprendidas dentro del rango lineal de concentraciones detectables con el sistema FIA-EAA. Se analizaron primero las tres muestras de agua y se determinó si existía la presencia de níquel en ellas (valor endógeno). Luego se prepararon tres soluciones de $20 \mu\text{g L}^{-1}\text{Ni}^{2+}$ con aguas de este drenaje y pH óptimo y fueron medidas con el sistema FIA-EAA. Estas se denominaron muestras fortificadas (Mf) y el porcentaje de recuperación se determinó mediante la ecuación 8.

$$\% \text{Recuperación} = \left(\frac{\text{Abs Mf} - \text{Abs endógeno}}{\text{Abs patrón}} \right) 100 \quad (8)$$

3 Resultados

3.1. Microscopía Electrónica de Barrido con análisis elemental de Energía Dispersiva de Rayos X.

En la Figura 6 se observa una imagen obtenida mediante MEB de dos partículas de biosorbente recubierto con gel de sílice, ambas muestran una morfología ovoide con una superficie irregular. Si se considera que esta es la morfología típica del particulado de biosorbente, la morfología y la irregularidad de la superficie indica que el volumen interparticular sería considerable en un lecho de ese particulado; por lo que no debería esperarse un

efecto de taponamiento impidiendo el libre flujo de la fase líquida, lo cual es importante para la aplicación que se persigue en este trabajo. Al realizar un acercamiento de estas partículas (ver Figura 7) se observa una estructura organizada que puede asociarse a una parte de la anatomía de los brotes radiculares de *Medicago sativa*.

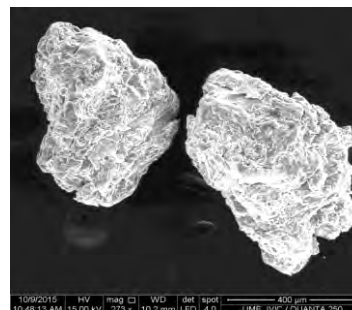


Fig.6. Imagen de MEB de dos partículas de material biosorbente recubiertas con gel de sílice.

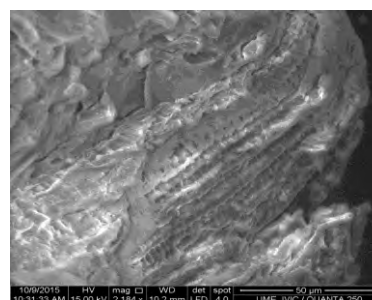


Fig. 7. Acercamiento a una de las partículas.

Tomando en cuenta las condiciones de tratamiento del tejido vegetal (blanqueo, secado, acidificación, molienda, tamizado), poco favorables a la integridad de cualquier estructura biológica, se puede presumir que es una parte anatómica con relativa fortaleza estructural. Posiblemente lo que se aprecie sea un corte longitudinal del xilema de la raíz, la cual se reconoce como una estructura relativamente rígida (Aguilar 2000). La Figura 8 presenta una ampliación de la estructura organizada anteriormente descrita. Se observa que la estructura está recubierta por gel de sílice. Esto se confirma con la cuantificación elemental en un área seleccionada, relativamente extensa, e indicada por el rectángulo en la figura.

El análisis elemental reveló la presencia de carbono, silicio, oxígeno y sodio como podemos ver en la Tabla 1 donde se evidencia mayor proporción de carbono con respecto al silicio. El silicio es el que proviene del recubrimiento de sílice en el material y el carbono está asociado al componente carbonáceo del tejido vegetal.

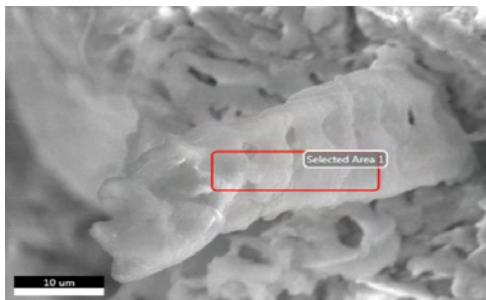


Fig.8. Ampliación de la estructura organizada de la para análisis composicional.

Este resultado da lugar para inferir que hay estructuras anatómicas de los brotes radiculares que sirven de plantilla biológica para ser recubiertas por el gel de sílice. La presencia de sodio probablemente es una impureza asociada al silicato de sodio utilizado para preparar el recubrimiento de gel de sílice.

Tabla 1. Composición elemental del bioadsorbente obtenida por EDX.

Elemento	% P/P promedio
Carbón	54,71
Oxígeno	38,34
Sodio	1,26
Silicio	5,69

3.2 Optimización de los parámetros analíticos de adsorción de níquel sobre el biosorbente inmovilizado.

Los parámetros analíticos obtenidos para la mayor capacidad de adsorción del níquel por parte del biosorbente inmovilizado se optimizaron en el siguiente orden: pH de la solución, cantidad de adsorbente, tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente, y concentración inicial del analito. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros analíticos de adsorción de níquel

Parámetro	Unidades	Valor óptimo
pH	unidades	5
Masa bioadsorbente	mg	50
Tiempo de contacto	min	60
Concentración inicial	mg L ⁻¹	2

Con estos parámetros se logró establecer que la capacidad experimental de adsorción en el equilibrio q_{eob} obtenida con la ecuación 2 fue de 0,94 mg g⁻¹ con un

%Remoción de 96% para una concentración de 2,0 mg L⁻¹ Ni²⁺.

3.3 Estudio de isothermas de adsorción para el níquel.

Para la descripción del comportamiento de adsorción de níquel sobre el biosorbente inmovilizado, los datos obtenidos sobre el efecto de la concentración inicial fueron probados observando su grado de ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (DR), los cuales pueden ser observados en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros obtenidos para las diferentes isothermas utilizadas.

Isoterma	Parámetro	Unidades	Valor
Langmuir	q_{mL}	mg g ⁻¹	0,88
	b	L mg ⁻¹	163,98
Freundlich	$1/n$	-	0,2
	K_f	-	-2,06
Dubinin-Radushkevich	q_{mDR}	mg g ⁻¹	0,66
	β	mol ² KJ ⁻²	0,01
	E	KJ mol ⁻¹	8,39

Este estudio demuestra que el modelo de Langmuir es la isoterma que mejor ajusto los datos ya que q_{mL} es un valor significativamente cercano al experimental- mientras que con la isoterma de Freundlich se muestra con el parámetro n que la adsorción es favorable; esto siempre y cuando las condiciones sean las óptimas (González 2013). Por otro lado el valor obtenido de la energía media de adsorción (E) para el modelo de Dubinin-Radushkevich nos indica que se trata de un proceso de fisisorción.

3.4 Ensayos preliminares para FIA-EAA.

Una vez construido el sistema FIA, se empaqué la minicolumna analítica con 20 mg del material biosorbente proveniente de *Medicago sativa* inmovilizado en gel de sílice y se procedió a preparar soluciones a diferentes concentraciones (10-120) µg L⁻¹ para determinar el rango del comportamiento lineal del níquel. En la Tabla 4 se muestran las condiciones preliminares del sistema empleado.

3.4.1 pH de la solución.

Se realizó el estudio de optimización del pH de la muestra preparando soluciones de 50 µg L⁻¹ de Ni²⁺, variando con ácido nítrico el medio de la solución en un rango de (1,5-2,5-3,0-5,0) unidades de pH. Se midieron estas soluciones empleando 20 mg de material biosorbente inmovilizado durante un tiempo de preconcentración de 2,5 min y un tiempo de elución de 28 s utilizando un volumen de muestra de 6 mL (constante).

En la Tabla 5 se presenta las medidas de absorbancias obtenidas con respecto a la variación de pH.

Como se muestra en la Tabla 5, la máxima sensibilidad se obtiene a 3,0 unidades de pH de la solución, sin embargo, la incertidumbre en las medidas no indica diferencia importante entre los valores, por lo que se escoge como valor un óptimo 5 unidades de pH que es el valor correspondiente al del agua desionizada. Además, es importante resaltar que a un pH de 5 hay una mayor proporción de grupos carboxilos disociados, proporcionando de esa manera una carga negativa importante en el absorbente, favoreciendo así la interacción entre el catión Ni^{2+} con la superficie de contacto (Dronnet 1997). Este valor de pH también favorece la estabilidad del complejo formado ya que a pH menor podría ocurrir la protonación del ligando evitando la formación del complejo y a valores por encima de 5 podría ocurrir la hidrólisis del níquel evitando así formar el complejo y posteriormente soportarse sobre el material adsorbente.

Tabla 4. Condiciones preliminares para la preconcentración de trazas níquel utilizando FIA-EAA.

Sistema	Parámetro	Ni
Llama (EAA)	λ (nm)	232
	i (mA)	30
	Slit (nm)	0,2
	Aire/acetileno (mL min ⁻¹)	10/2
Químico	pH de muestra	5,5
	APDC (% m/v)	0,1
Flujo Continuo	Flujomuestra (ml min ⁻¹)	2,0
	Flujo APDC (ml min ⁻¹)	0,4
	Flujo H ₂ O(ml min ⁻¹)	3,0
	Volumen MIBK (μl)	43,2
	Longitud serpentin(cm)	175
Inyector	Tiempo P (min)	2,5
	Tiempo E (s)	28,0
Mini-columna	Longitud (mm)	3,0
	diámetro interno (mm)	4,0
	masabiosorbente (mg)	20

λ : longitud de onda, i : corriente, P: preconcentración y E: elución.

3.4.2 Masa de adsorbente

Esta optimización se realizó variando la masa del biosorbente en 10 mg y 25 mg. Para 10 mg se registró una disminución en la absorbancia (valores por debajo de 0,250), lo que indica que con esta cantidad, los sitios de adsorción del biosorbente se saturan rápidamente. Por

otro lado, al trabajar con 25 mg la minicolumna experimentó una mayor dispersión del analito y un aumento en la presión interna provocando la ruptura de las tuberías correspondientes, disminuyendo así su reproducibilidad. Los resultados obtenidos indican que la cantidad de biosorbente inmovilizado a utilizar en la minicolumna empacada del sistema FIA debe ser de 20 mg a pH 5.

Tabla 5. Absorbancias reportadas con respecto a la variación del pH de la solución.

Puntos	pH	Abs _{promedio} ±0,001
1	1,5	0,243
2	2,5	0,243
3	3,0	0,250
4	5,0	0,248

3.5 Curva de calibración

Al realizar las mediciones de absorbancia correspondientes en el sistema FIA-EAA se obtuvo un comportamiento lineal en el intervalo de 0-50 $\mu\text{g L}^{-1}$. La ecuación de la recta con este sistema fue de $\text{Abs}=0,0051\text{C}+0,0193$ con un $r^2=0,9887$ mientras que la curva por aspiración directa fue de $\text{Abs}=0,0345\text{C}-0,0002$ con un $r^2=0,9998$ para un rango lineal de 0-2 mg L^{-1} .

3.6. Caracterización analítica del sistema FIA-EAA

En la Tabla 6 se muestra el resultado obtenido para los parámetros del sistema FIA-EAA. El Factor de Preconcentración (FPC) se calculó con la razón de las pendientes de las curvas de calibración obtenida con el sistema FIA-EAA y la de la introducción convencional de muestras acuosas (aspiración directa, EAA).

El FPC obtenido fue de 150,72 lo que nos indica las veces que el preconcentra en comparación con una aspiración directa empleando un volumen de muestra de 6,0mL y una frecuencia de muestreo de 20 h⁻¹. Esto es muy favorable ya que el método es capaz de realizar mediciones a concentraciones por debajo del límite de detección por aspiración directa, lo cual reduce los costos de análisis y disminución de desechos. Comparando los resultados obtenidos en este trabajo de investigación con los reportados con otros materiales inmovilizados con gel de sílice como ejemplo polietilenglicol (PEG) y ácido gálico los cuales reportaron como FPC 166,6 y 100 respectivamente (Masoudinia y col., 2014), podemos concluir que el biosorbente de *Medicago sativa* muestra mejores resultados.

Tabla 6. Características analíticas del sistema FIA-EAA para la preconcentración de níquel

	1
	50,72
FPC	2
Frecuencia de Muestreo	0
(h ⁻¹)	0,
LD (µg L ⁻¹)	0013
LQ (µg L ⁻¹)	0,
DER %	0018
	0,
	54

LD:límite de detección; LQ: límite de cuantificación; DER: desviación estándar relativa.

3.7 Validación del método mediante estudios de recuperación.

La exactitud del método para determinar níquel en diferentes muestras de aguas se verificó mediante el estudio de recuperación. Las muestras fortificadas se midieron con el sistema FIA-EAAobteniéndose un porcentaje promedio de recuperación (n=3) de 100,6 % lo que indica la buena exactitud del método mostrado.

4 Conclusiones y Recomendaciones

-El estudio de MEB constató el recubrimiento total del biosorbente con gel de sílice. A pesar de estar completamente inmovilizado, el material vegetal de *Medicago sativa* no vio disminuida su capacidad de retención de iones metálicos. Por el contrario, en los estudios de adsorción se evidenciaron altos valores de remoción de níquel empleando el biosorbente inmovilizado con gel de sílice.

-Mediante el EDX se determinó la composición química elemental del biosorbente inmovilizado, comprobando, como se esperaba, la presencia en mayor proporción de silicio y carbón. El silicio detectado proviene del recubrimiento con gel de sílice mientras que el carbono es asociado al sustrato vegetal. Por otro lado, el recubrimiento con el gel no fue uniforme; por tal motivo fue posible observar la presencia de elementos como calcio, sodio y aluminio en las zonas con menor espesor de recubrimiento.

-Se optimizaron los parámetros analíticos, en batch, para la adsorción de níquel sobre el biosorbente inmovilizado en gel de sílice. Las condiciones ideales para la remoción del 96% con una concentración de 2 mg L⁻¹ fueron: 5 unidades de pH con 50 mg de biosorbente y 60 minutos como tiempo de contacto. La máxima capacidad de absorción experimental q_e fue de 0,94 mg g⁻¹ mientras que con los estudios isotérmicos de Langmuir y

DR la capacidad máxima teórica de retención q_{mL} y q_{mRD} fueron de 0,88 y 0,66 mg g⁻¹, respectivamente. Los valores obtenidos experimentalmente se ajustaron a la isoterma de Langmuir, ya que se evidencia la similitud del q_e máximo experimental con el valor de la capacidad de cobertura máxima en la monocapa q_{mL} . Por otro lado, el cálculo de la energía empleando DR indicó que el mecanismo de adsorción de níquel sobre el bioadsorbente es vía fisisorción. Adicionalmente, con la isoterma de Freundlich, se obtuvo el valor del parámetro de $1/n=0,20$ lo que indica que la naturaleza de la adsorción es totalmente favorable y demuestra una distribución heterogénea en su superficie.

-La optimización de los parámetros pH de la solución y masa de adsorbente empleando el sistema FIA-EAA arrojó como resultado 5 unidades de pH y una masa de 20 mg. A estas condiciones se obtiene una mayor sensibilidad del sistema FIA-EAA debido a que se obtuvo un límite de detección del equipo a nivel de ultratrazas (µg L⁻¹) garantizando la determinación de 20 muestras por hora en soluciones acuosas con una buena reproducibilidad.

-La sensibilidad registrada por el equipo en base al biosorbente inmovilizado en gel de sílice se compara favorablemente con la de las resinas comúnmente empleadas con estos fines, que son materiales de muy alto costo, lo que muestra la alta capacidad de adsorción del material y su gran potencial de uso para la preconcentración de níquel y probablemente de otros metales en solución.

Referencias

- Aguilar M, 2000, Biomecánica: la física y la fisiología. Editorial CSIC- CSIC Press, Madrid.
- Aragón B, Ponce C, Coronada V, Giácoman G, 2011, Evaluación de un método analítico para la determinación de níquel y plomo en sedimento de mar por espectroscopia de absorción atómica, Rev. Académica de la Facultad de Ingeniería, Vol.15, No.1, pp. 1-8.
- Cerdá V, 2006, Introducción a los métodos de análisis en flujo, Editorial SCIWARE, S.L, Palma de Maiorca.
- Dadfamia S, Haji A, Tamaddon F y Rezaei M, 2005, Immobilized salen (N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine) as a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration and flow injection-flame atomic spectrometry, Vol. 539, pp. 69-75.
- Drown V, Axelos M, Renard C y Thibault J, 1998, Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp. 1. Impact of cross-linking treatments on composition, hydration and binding properties, Elsevier Science Ltd, Vol. 35, pp. 29-37.
- García JR, Canelon G y Harder, 1977, Geología de la región al sur de Bailadores, Mem. V. Cong. Geol. Venez. Vol. 1, pp.415-448.
- González Y, Valero M, Brito JL, 2013, Application of

3A Zeolite Prepared from Venezuelan Kaolin for Removal of Pb (II) from Wastewater and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, American Journal of Analytical Chemistry, Vol. 4, pp. 584-593.

Liu Y, Liang P, Guo L, 2005, Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Talanta, Vol. 68, pp. 25-30.

ManasiRajes V, Rajesh N, 2014, Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies towards understanding the interaction between microbes immobilized polysaccharide matrix and lead, Chemical Engineering Journal, Vol. 248, pp. 342-351.

Marinsky JA, Marcus Y, 1997, Ion Exchange and Solvent Extraction, Editorial Marcel Dekker, New York.

Masoudinia H, Reza M, Khosousu T, 2014, Preconcentration of Ni(II) on Silica gel Loaded with New Synthesized Schiff base and Their Determination by FAAS, Oriental Journal of Chemistry, Vol.30, No. 14, pp.1663-1670.

Reyes E, Cerino F, Suárez M, 2006, Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa, Ingenierías, Vol. 9, pp.31.

Rondón W, Freire D, de Benzo Z, Sifontes AB, González Y, Valero M, Brito JL, 2013, Application of 3A Zeolite Prepared from Venezuelan Kaolin for Removal of Pb (II) from Wastewater and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, American Journal of Analytical Chemistry, Vol.4, pp. 584-593.

Rondón W, Petit Y, 2013, Linde Type a Zeolite and Type Y Faujasite as a Solid-Phase for Lead, Cadmium, Nickel and Cobalt Preconcentration and Determination Using a Flow Injection System Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry, American Journal of Analytical Chemistry, Vol. 4, pp. 387-397.

Yin J, Jiang Z, Chang G, Hu B, 2005, Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed microcolumn, Anal. Chim. Acta, Vol. 540, pp.333-339.

Rondón, Wendy: MSc. YDra. en Química Analítica, 2012, Universidad de Los Andes. Subcoordinadora del Postgrado en Química e Investigador Asociado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Villegas, Miguel: MSc. en Biología (University of Toledo, Ohio) y Dr. en Ciencias Biológicas (University of Mississippi). Docente en la Universidad Metropolitana. Correo electrónico: villegasmiguel@gmail.com

Lujano, Juan: Director e Investigador independiente en ECOGEST, con base en el aprovechamiento de materia-

les de origen vegetal para procesos de adsorción. Correo electrónico: jalujano67@gmail.com.

Moreno, María: Ingeniero Químico, 2016. Universidad Metropolitana. Estudiante en Entrenamiento en el IVIC, 2016. Correo electrónico: maryjomoreno03@gmail.com

Peña, Yesenia: Ingeniero Químico, 2016. Universidad Metropolitana. Estudiante en Entrenamiento en el IVIC, 2016. Correo electrónico: yeseniapena19@gmail.com

Capítulo 13

Un sistema multi-robot heterogéneo basado en el algoritmo ACO para tareas de exploración y búsqueda

Gil, Ángel^{1,4*}; Juliao, Diego¹; García, Jesús¹; Aguilar, Jose^{2,4}; Rivas, Rafael³; Dapena, Eladio³

¹Laboratorio de Prototipos, Universidad Nacional Experimental del Táchira, Táchira, Venezuela.

²CEMISID, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

³Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

⁴Tepuy R+D Artificial IntelligenceGroup. Mérida, Venezuela

*agil@unet.edu.ve

Resumen

Este trabajo describe el desarrollo de un sistema multiagente basado en múltiples robots (reales y virtuales) que cooperan en la búsqueda de una ruta óptima hacia un objetivo, en un entorno constituido por un suelo horizontal lleno de obstáculos, utilizando el algoritmo de Optimización por Colonia de Hormigas (ACO). El sistema se modeló como un sistema multiagente, empleando la metodología MASINA, la cual está especialmente diseñada para desarrollar este tipo de sistemas. En la plataforma interactúan robots reales, ensamblados con LEGO® MindStorms, y robots virtuales. Además, se diseñó un agente que implementa el algoritmo ORCA (OptimalReciprocalCollisionAvoidance), para evitar que los robots físicos colisionen entre sí, o con los obstáculos presentes en el ambiente. También, se implementó un agente que gestiona la visión artificial del conjunto de robots, el cual mediante una cámara web ubicada perpendicularmente al plano donde los robots se desenvuelven, da soporte a la navegación de los robots, permitiendo realizar correcciones de trayectoria de los robots físicos. Se llevaron a cabo pruebas del sistema bajo diferentes configuraciones de entorno, número de agentes, y con distintos parámetros de entrada para el algoritmo, encontrando soluciones adecuadas en cada una de ellas. La aplicación se desarrolló en lenguaje C++ y JAVA, adicionalmente, se utilizó la librería OpenCV para la implementación del sistema de visión artificial.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

El Algoritmo de Optimización por Colonia de Hormigas (ACO, por sus siglas en inglés), se inspira en el comportamiento colectivo de las hormigas, y es comúnmente utilizado para la resolución de problemas complejos (Dorigo y col., 1996). Las hormigas logran encontrar rutas óptimas hasta fuentes de alimentos, mediante un proceso natural, basado en estigmergia¹, donde a través de un rastro de feromona, logran dirigir a otros individuos de la colonia a su objetivo, así como también, reclutarlos para tareas específicas, como por ejemplo, el transporte de un objeto.

En la presente investigación, se implementa el algoritmo ACO en un sistema multi-robot heterogéneo, con el objetivo de que un grupo de robots cooperen en la búsqueda de una ruta óptima hacia un objetivo, el cual se encuentra ubicado en un entorno formado por paredes y obstáculos. El sistema es modelado como un sistema multiagente (SMA), donde interactúan los siguientes agentes: agentes físicos y virtuales que representan a las hormigas; un agente que gestiona un sistema de visión artificial, que permite virtualizar el entorno y da soporte a la navegación de los robots; un agente que implementa el algoritmo ACO; y un agente que controla el tránsito de los agentes en el entorno.

El artículo está dividido en las siguientes secciones: la primera resume algunos trabajos previos en el área, la segunda da una visión general del SMA desarrollado, la siguiente toca aspectos relacionados con la implementación del algoritmo, luego viene una sección de pruebas, y por último, las conclusiones.

2 Trabajos previos

La planificación de rutas en sistemas multi-robots es un típico problema de optimización multi-objetivo, en investigaciones previas, (Congy Ponnambalam, 2009) han implementado el algoritmo ACO, con el objeto de planificar rutas para un robot móvil, y se han comparado los resultados con el uso de algoritmos genéticos, obteniendo mejores resultados con ACO, para la mayoría de los mapas utilizados en el experimento. Estos resultados fueron medidos, comparando las distancias de las rutas calculadas. Otro trabajo (Zhou y col., 2013) presenta una mejora en el algoritmo ACO, con el fin de ser utilizado para la planificación de rutas para un robot móvil en entornos complejos, los cuales consisten en espacios con gran cantidad de obstáculos, donde es difícil por su densidad, encontrar rutas libres. En particular, se incluye en el algoritmo un mecanismo de difusión local de feromona. Posteriormente, (Hsu 2013) propone el uso de ACO

para la planificación de trayectorias para robots móviles, pero considerando dos nuevos aspectos para mejorar la convergencia del algoritmo, el primero relacionado con el ajuste constante de un parámetro, que determina la importancia de explorar o explotar una fuente por parte de los agentes, y el segundo considera un mecanismo para la actualización de feromonas, con el objeto de evitar mínimos locales en el sistema. Otros investigadores (Purian y col., 2013) combinan ACO y un sistema de lógica difusa, para la selección de las mejores rutas en la navegación de un robot móvil. Finalmente, otro trabajo propone el uso de ACO combinado con un mecanismo basado en redes inmunológicas (Hao y Xu, 2014), para mejorar las capacidades del sistema en la búsqueda de las rutas más cortas.

3 Sistema multiagentes (SMA) para modelar un Sistema Multi-Robots

En este trabajo, se propone el uso de un sistema multiagentes, que tiene como objeto la gestión de un sistema multi-robots, el cual, mediante la utilización del algoritmo ACO, tiene como tarea la búsqueda de un punto específico, ubicado en un entorno compuesto por paredes y obstáculos. Adicionalmente, el sistema multi-robot está conformado por robots homogéneos que representan hormigas. Se utilizó la metodología MASIN para la especificación de sistemas multiagentes (Aguilar y col., 2008). En la Figura 1, se muestra el modelo general del sistema, en el cual se identifican cuatro componentes principales: los agentes físicos, el sistema de visión artificial, el agente ACO, y el agente director de tránsito.



Fig. 1. Componentes del sistema

En específico, los agentes que conforman el sistema son:

- **Agente físico (AF):** El AF es una hormiga con representación física en el entorno (robot móvil)

¹ Comunicación a través del entorno, utilizando marcas, que pueden ser leídas por los otros individuos.

de tipo diferencial), que recibe instrucciones de otros agentes del sistema, los cuales le indican como y hacia donde moverse.

- *Agente virtual (AV)*: El AV es similar al AF, pero sin representación física, y puede depositar y detectar feromonas.
- *Agente visión (AVA)*: este agente se encarga de gestionar el sistema de visión artificial, brindando información a los agentes físicos sobre el entorno, virtualizando el mismo en un mapa que esté disponible para todos. Además, brinda soporte a los procesos de corrección de trayectoria de los AF.
- *Agente director de tránsito (ADT)*: este agente tiene como objetivo evitar colisiones entre los AF, y entre estos con los obstáculos presentes en el entorno.
- *Agente ACO (AAO)*: este agente utiliza el algoritmo ACO, con el fin de encontrar rutas óptimas hacia el objetivo para los robots que actúan en el sistema.

Los anteriores componentes, mostrados en la Figura 1, se describen a continuación:

Componente ACO

En este componente se encuentra el agente ACO, y es el encargado de llevar a cabo los procesos para la planificación de rutas libres de obstáculos para los agentes, a través de la implementación del algoritmo de Optimización por Colonia de Hormigas. En este componente se gestionan instancias de cada agente físico o virtual presente en el sistema. Por cada agente se tiene la siguiente información: <identificación del agente; nodo actual del agente; lista de nodos visitados>.

La diferencia entre los AF y AV, radica en que los primeros deben procesar mayor información del entorno, ya que presentan limitaciones de movimiento propias de su hardware, a diferencia de los AV, que se pueden mover sin restricciones.

En el componente ACO se gestiona la información geográfica del entorno, que es proporcionada por el agente AVA. En la Figura 2 se presenta un ejemplo de un mapa, donde se visualiza el entorno real, y su representación gráfica en el sistema (ver Figura 3). En ese entorno es que se implementan las simulaciones, donde se representan gráficamente los nodos libres, los nodos inalcanzables por los AF, los obstáculos, y cada arco del grafo de feromonas junto con su respectivo peso. También se representa durante las simulaciones, el movimiento de los AF y AV viajando por los arcos que conectan los nodos.

Adicionalmente, en este componente se construye el grafo de feromonas del sistema (ver Figura 4) que conecta todas las celdas libres entre sí, siempre y cuando

éstas sean adyacentes. Cada arco representa el camino a seguir para llegar a una celda libre. El peso de cada arco es la cantidad de feromona almacenada en esa ruta.

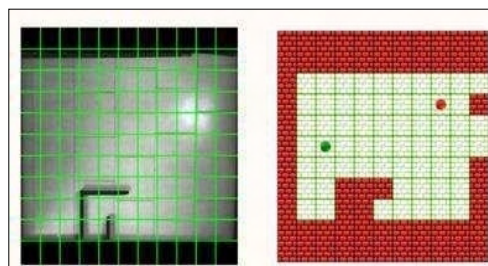


Fig. 2. Entorno real y virtualizado

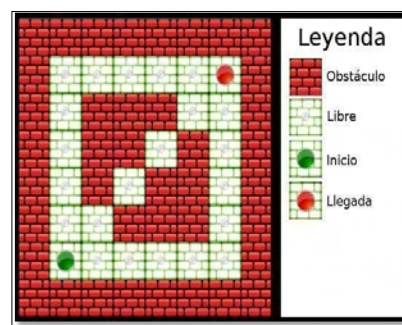


Fig. 3. Representación gráfica del entorno real

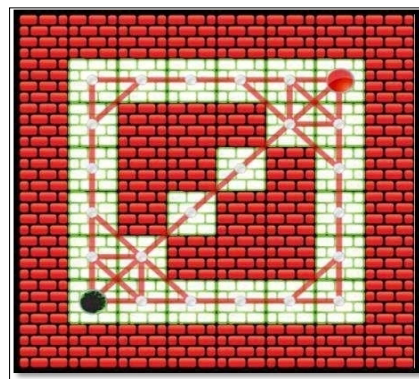


Fig. 4. Grafo de feromonas

Componente agentes físicos

En este componente se concentran los agentes físicos del sistema, los cuales están formados por dos elementos:

- *Elemento físico*: está representado por un robot diferencial ensamblado con LEGO® MindS-torms, equipado con comunicación Bluetooth.
- *Elemento de control*: es una aplicación de software, alojada en la estación central donde opera el SMA, y se encarga de llevar a cabo los procesos de toma de decisión de los agentes.

Componente visión artificial

En este componente se desenvuelve el agente visión artificial, que se encarga de digitalizar el entorno, y recibir peticiones de los AF para corregir su trayectoria: el AF envía la solicitud, y el AVA procede a través de los metadatos que contiene, a ubicar cada AF en el entorno, como se muestra en la Figura 5, el AVA procesa la imagen extrae los objetos presentes en la misma, se analizan y se identifican por su forma y color cada uno de los AFa partir de ahí se compara su posición actual con la correcta, de esta forma genera las acciones necesarias para corregir la trayectoria del mismo. En la Figura 6 se presenta un ejemplo del proceso de corrección, el círculo de menor diámetro representa el frente del robot, el círculo fuera del rectángulo representa la posición correcta, y la flecha la dirección hacia donde debe corregir. El proceso de corrección comienza trazando una recta (R_1) entre los centros de las circunferencias que identifican el robot, luego se traza otra recta (R_2) entre el punto medio del robot y el punto que representa la ubicación esperada del mismo, obteniéndose el ángulo de intersección de ambas rectas. El robot girará los grados que sean necesarios, con el fin de alinearse con R_2 . Luego, dependiendo de qué circunferencia del robot este más cerca de la posición deseada, el robot avanzará o retrocederá para corregir su posición.

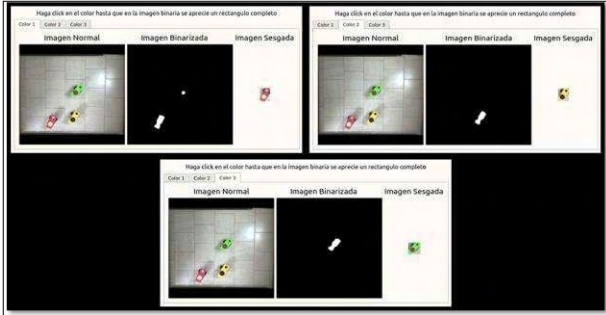


Fig. 5. Detección de los AF

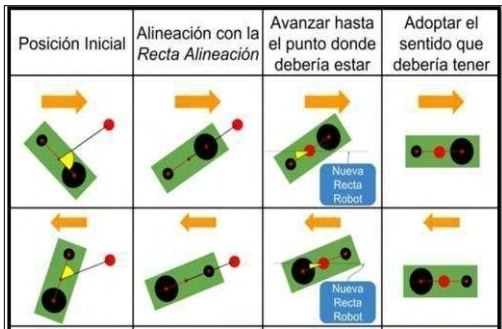


Fig. 6. Ejemplos de corrección de trayectoria

Componente director de tránsito

En este componente se encuentra el ADT, el cual

genera velocidades angulares para los AF, que, al ser aplicadas en el robot, generan movimientos que permiten evitar colisiones con otros robots o con los obstáculos. Para ello utiliza el método *Optimal Reciprocal Collision Avoidance (ORCA)* (Berg y col., 2011), el cual fue propuesto para el caso de múltiples robots que necesitan evitar colisiones, cuando trabajan en un entorno común. En la Figura 7 se muestra el algoritmo para la navegación de múltiples robots, implementando el método ORCA, para evitar colisiones en el entorno, el algoritmo toma en cuenta la velocidad de cada robot y asume que cada robot conoce las velocidades de los otros, de esta manera puede calcular una velocidad individual que le permita no colisionar con los otros individuos del entorno, básicamente ORCA construye un sub-espacio de velocidades para cada robot y de la intersección de dos de esos sub-espacios, ambos individuos calculan la velocidad que cada uno debe tomar para evitar la colisión.

```

Input  $\mathcal{A}$  : List of differential-drive robots
loop
  for all  $A_i \in \mathcal{A}$  do
    Sense  $q_{A_i} = (x, y)_{A_i}$  and  $v_{A_i}$ 
    Calculate  $p_{A_i} = (X, Y)_{A_i}$ 
    for all  $A_j \in \mathcal{A}$  such that  $i \neq j$  do
      Sense  $q_{A_j} = (x, y)_{A_j}$  and  $v_{A_j}$ 
      Calculate  $p_{A_j} = (X, Y)_{A_j}$ 
      Construct  $ORCA_{A_i|A_j}^{\tau}$ 
    end for
    Construct  $ORCA_{A_i}^{\tau}$  from all  $ORCA_{A_i|A_j}^{\tau}$ 
    Compute preferred velocity  $v_{A_i}^{pref}$ 
    Compute new velocity  $v_{A_i}^{new} \in ORCA_{A_i}^{\tau}$  closest to  $v_{A_i}^{pref}$  using linear programming
    Compute control inputs  $u_{A_i} = (v_l, v_r)_{A_i}$  from  $v_{A_i}^{new}$  by solving  $v_{A_i} = M(\theta) \cdot u_{A_i}$ 
    Apply control inputs to actuators of  $A_i$ 
  end for
end loop

```

Fig. 7. Algoritmo para la navegación de múltiples robots libre de colisiones. (Berg y col., 2011)

Componente agentes virtuales

En este componente se gestionan los AV del sistema, los cuales son robots virtuales que interactúan en el entorno, implementan capacidades similares a los AF, pero sin las limitaciones de hardware que pudieran afectar su desplazamiento, además tienen la capacidad de depositar y detectar rastros de feromonas. El número de AV que actúan en el sistema es configurable.

En la Figura 8 se describen los actos de habla que ocurren en el sistema entre los agentes. En principio se establecen las conexiones entre los agentes involucrados con el objeto de intercambiar información por los canales establecidos, el AVA envía la información del entorno de trabajo al AACO, con este mapa virtual, el

AACO procede a la búsqueda de una trayectoria, para ello solicita información constatemente al ADT, el cual le entrega posibles rutas libres de colisiones, las cuales son procesadas y se envían a los AF y AV instrucciones para su desplazamiento, el AV monitorea el desplazamiento de los AF, los cuales pueden necesitar corregir su trayectoria en un instante t , cuando el AF realiza una petición de corrección de trayectoria, el AV ubica al AF en el entorno y si procede, envía las consignas de movimiento necesarias al AF para la corrección, además el ADT está en constante monitoreo con el fin de evitar colisiones, esto a través del envío de velocidades a los motores de los AF que se traducen en movimientos hacia espacios libres. El AACO y el ADT se encargan también de informar sobre nodos inalcanzables para los AV o AF, con el fin de tratar de evitar puntos de bloqueo en el sistema, que afecten la ejecución del algoritmo, al encontrar estos nodos, se replanifican las rutas de los agentes.

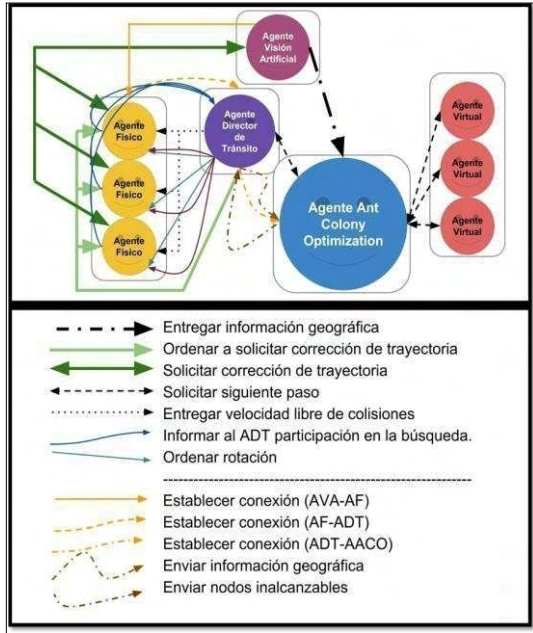


Fig. 8. Actos de habla entre los agentes

4 Algoritmo de Optimización por Colonia de Hormigas

El algoritmo clásico ignora parámetros como la velocidad de movimiento de los agentes, además, por ser un algoritmo iterativo, al final de cada iteración todos los agentes se han desplazado de un nodo a otro de forma inmediata, sin tomar en cuenta la distancia, de igual forma, el proceso de actualización de feromonas se lleva a cabo al final de cada iteración.

En el sistema SMA propuesto esto es incompatible, ya que existen robots físicos actuando en el sistema, cuyo tiempo de desplazamiento entre nodo y nodo depende

de su velocidad y otros factores externos que pueden afectar su movilidad (roce, colisiones, etc.), y por lo tanto el correcto seguimiento de la trayectoria, por lo que se debe tomar en cuenta que los agentes tardan un tiempo t para alcanzar un nodo, la distancia entre ellos y la actualización constante de la feromona y al final de cada interacción (cuando el agente ya ha alcanzado el nodo).

En nuestra aproximación, se busca solucionar lo anterior, a través de una modificación en el proceso de actualización de feromona, el cual se implementa en un hilo de ejecución diferente al principal (Ver Figura 9), de tal manera que en cada unidad de tiempo se recorran todos los arcos del grafo, se actualice el rastropheromona de todas las posibles rutas por donde transitan los agentes, utilizando la ecuación 1, de esta forma no es necesario que los agentes hayan alcanzado el nodo para la actualización del rastro en el arco.

$$\tau_{ij} \leftarrow (1 - \rho) * \tau_{ij}, \quad \forall (i, j) \in L_{EC}. \quad (1)$$

Donde, ρ es la tasa de evaporación de la feromona y τ_{ij} el valor de la feromona en el arco.

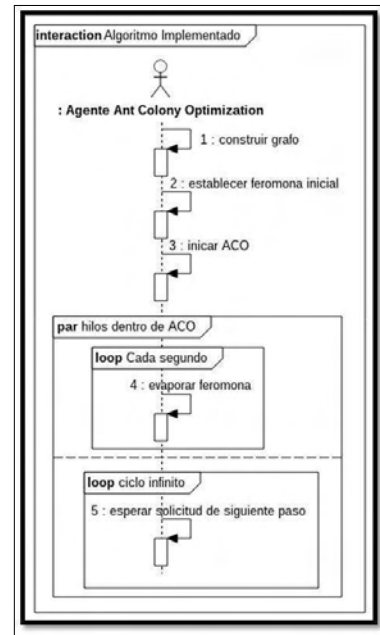


Fig. 9. Diagrama de secuencia ACO

De esta forma, cada vez que un agente da un paso, el nivel de feromona en el rastro que detecta, ha sido actualizado en tiempo real. En la Figura 10 se presenta el diagrama de secuencia del proceso que genera un paso en el agente, intervienen los agentes director de tránsito, ACO y virtual. El ADT o el AV, hacen una solicitud de un próximo paso al AACO, este lleva a cabo el proceso mediante el cual obtiene todos los arcos posibles a visitar por el agente, por cada arco calcula las probabilidades para moverse y selecciona uno de ellos,

si el arco seleccionado es algún punto definido como objetivo, deposita feromona, utilizando la ecuación 2, luego entrega al agente el camino seleccionado.

$$\Delta\tau_{ij}^k = \begin{cases} Q/c^k, & \forall(i,j) \in T^k \\ 0, & \text{de lo contrario} \end{cases} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde, $\Delta\tau_{ij}^k$ es la cantidad de feromona que el k -ésimo agente deposita en el arco visitado, Q es una constante y c^k es la longitud del arco.

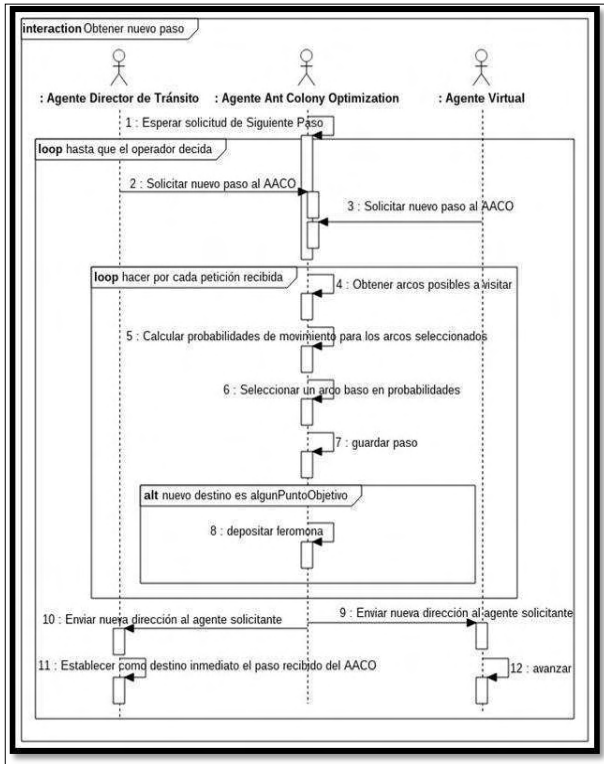


Fig. 10. Diagrama de secuencia obtener próximo paso

5 Pruebas

El entorno de prueba consiste en un plano, de dimensiones 1,70 x 1.70 mts., con paredes y obstáculos de color negro. Perpendicular a este plano se ubicó una cámara web de bajo costo, para ser utilizada por el sistema de visión artificial. Los robots son de tipo diferencial, ensamblados con LEGO® MindStorms; además, a cada robot físico se le coloca un plano de color en su cara superior. Este plano posee dos circunferencias de distinto diámetro y con un color que contrasta con el fondo. La circunferencia de menor diámetro, representa el frente del robot (Ver Figura 11).

En el momento de virtualizar el escenario, los robots físicos son representados de forma circular, y para los objetos presentes en el ambiente (obstáculos), se esta-

blece un espacio de seguridad, con el fin de minimizar la posibilidad de colisiones motivadas a las limitaciones físicas propias del entorno y de los robots utilizados. En la Figura 12 se observan dos agentes físicos, los obstáculos y los espacios de seguridad alrededor de los obstáculos y paredes del escenario (zona sombreada).

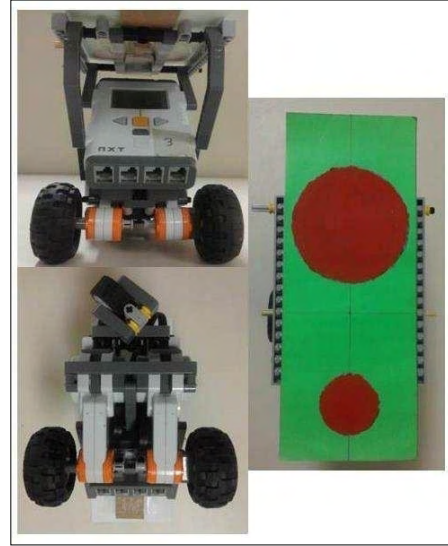


Fig. 11. Robots / agentes físicos (AF)

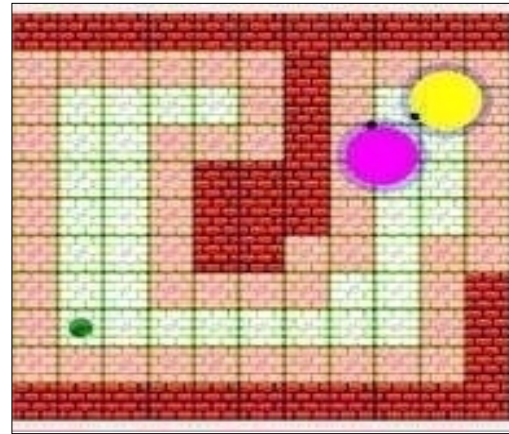


Fig. 12. Representación de los agentes físicos

Para llevar a cabo las pruebas, se plantearon distintos escenarios físicos, donde la tarea planteada consiste en encontrar un objetivo fijo en el entorno. Para cada ejecución se varió el número de agentes virtuales y físicos, se evaluó el tiempo de convergencia del algoritmo, y los caminos seleccionados para llegar al objetivo dentro de un mismo escenario.

5.1 Prueba No. 1:

Los parámetros de configuración de esta prueba se muestran en la Tabla 1, en esta prueba actúan treinta

agentes virtuales y un agente físico.

Tabla 1. Parámetros de configuración

Variable ACO	Valor
Tasa de evaporación	0.4
α	1.5
β	-0.2
Q	83
No. de agentes virtuales	30
No. de agentes físicos	1
Velocidad agentes virtuales (m/seg.)	0.4

En la Figura 13 se muestra el escenario de prueba real y el escenario virtualizado.

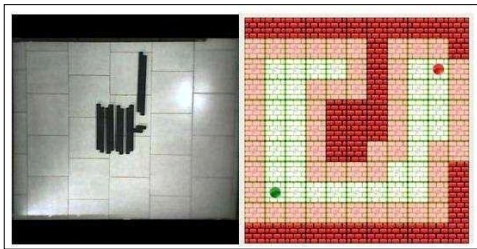


Fig. 13. Escenario para la prueba No. 1

Para esta prueba, el tiempo promedio de convergencia del algoritmo fue de 51 seg. En la Figura 14 se pueden ver los caminos encontrados, luego de tres ejecuciones del algoritmo, el primer camino tuvo un tiempo de convergencia menor.

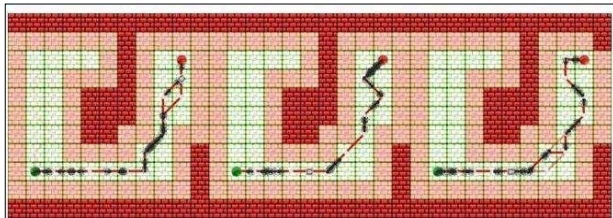


Fig. 14. Rutas obtenidas en la prueba No. 1

5.2 Prueba No. 2:

Los parámetros de configuración de esta prueba se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de configuración

Variable ACO	Valor
Tasa de evaporación	0.26
α	1.5
β	-0.2
Q	80
No. de agentes virtuales	90
No. de agentes físicos	2
Velocidad agentes virtuales (m/seg.)	0.1

En la Figura 15 se muestra el escenario de prueba real y el escenario virtualizado.

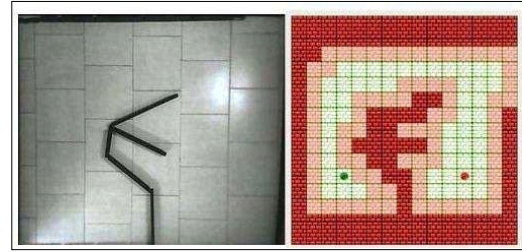


Fig. 15. Escenario para la prueba No. 3

En esta prueba se obtuvo un tiempo promedio de convergencia de 224 seg. En la Figura 16 se pueden ver los caminos encontrados en este escenario. El primer camino, fue el que tuvo menor tiempo de convergencia, en esta prueba interactuaron dos agentes físicos en el entorno, durante la misma, no se presentaron colisiones, el algoritmo utilizado para la evasión de colisiones, el cual implementa el mecanismo ORCA, junto con el mecanismo que brinda el agente que gestiona la visión artificial, para la corrección de trayectorias, funcionaron de manera correcta.

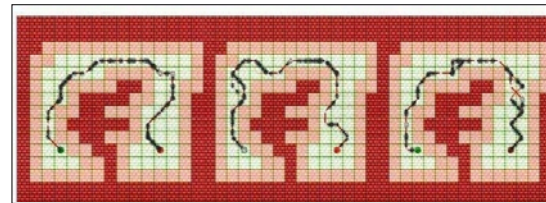


Fig. 16. Rutas obtenidas en la prueba No. 3

Durante las pruebas realizadas, el algoritmo convergió en los escenarios planteados, permitiendo encontrar un camino entre el punto de salida de los agentes y el punto objetivo dado. Se observó que el número de agentes físicos, motivado a sus limitaciones físicas para el desplazamiento, no influyen en la convergencia del algoritmo, ya que su velocidad de desplazamiento es menor a la de los agentes virtuales, sin embargo, interactuaron de manera correcta con los agentes virtuales, siguieron los caminos encontrados por el algoritmo, y no se presentaron colisiones entre ellos, ni con los obstáculos presentes en el entorno.

5 Conclusiones

Se diseñó un SMA que combina agentes físicos, representados por robots móviles diferenciales, con agentes virtuales, los cuales actúan en un mismo sistema en la tarea de búsqueda de un objetivo en un entorno con obstáculos. La búsqueda de un camino para los agentes hacia un objetivo, se lleva a cabo mediante una implementación del algoritmo de optimización por colonia de hormigas, al cual se le realiza una modificación que permite considerar la distancia entre los nodos del grafo generado por ACO y la velocidad de desplazamiento de

los agentes en la búsqueda de caminos hacia el objetivo, la modificación se lleva a cabo en el proceso de actualización de feromonas, que en el algoritmo clásico, se ejecuta al final de cada interacción, y ocurre cuando los agentes ya se encuentran en el próximo nodo, en este trabajo, la actualización ocurre en cada unidad de tiempo de la ejecución, por lo que mientras los robots se desplazan a través de los nodos, ocurren cambios en los valores del rastro de feromona. La modificación se realizó en función de que los agentes físicos presentan limitaciones al desplazarse por un entorno real, donde la velocidad de cada agente y la distancia entre los nodos deben considerarse.

Se implementó un agente que gestiona un sistema de visión artificial (AVA), que permite virtualizar el entorno real, así como también ubicar en cada momento a los agentes físicos presentes en el sistema, con el objeto de que interactúen con los agentes virtuales, y ambos tengan presencia tanto el mundo real, como en el virtual. El AVA, gestiona además el proceso de corrección de trayectoria de los agentes físicos, los cuales por sus limitaciones propias de hardware, pueden presentar errores en el seguimiento de su trayectoria original en un instante de tiempo.

Al existir agentes físicos en el sistema, se pueden presentar colisiones entre los robots y entre los robots y los obstáculos presentes en el entorno, para ello se implementó un agente encargado de controlar el tránsito de agentes, el mismo utiliza la librería de software RVO2, que implementa el método ORCA (por sus siglas en inglés), el cual está diseñado para evitar colisiones entre robots móviles que actúan en un entorno compartido, y además se encarga, apoyándose en el entorno virtualizado de evitar colisiones con los obstáculos. Las colisiones en el sistema se redujeron al mínimo, en las pruebas realizadas se observó que los agentes físicos transitaban por rutas libres de obstáculos y en el momento de encontrarse con otro agente físico, se llevaba a cabo el proceso de modificación de velocidades gestionado por ORCA en ambos agentes para evitar la colisión.

Referencias

- Aguilar J, Cerrada M, Hidrobo F, 2007, A Methodology to Specify Multiagent Systems, 1st KES Symposium on Agent and Multi-Agent Systems – Technologies and Applications, Berlin, pp. 92–101.
- Berg J, Guy S, Lin M, Manocha D, 2011, Reciprocal n-body collision avoidance, Robotics Research: The 14th International Symposium ISRR, Springer Tracts in Advanced Robotics, vol. 70, Springer-Verlag, pp. 3–19.
- Cong Y, Ponnambalam SG, 2009, Mobile robot path planning using ant colony optimization, IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics, Singapur, pp. 851–856.
- Dorigo M, Maniezzo V, Colomi A, 1996, Ant System: Optimization by a Colony of Cooperating Agents, IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Vol. 26, Nro. 1, pp. 29–41.
- Hao W, Xu X, 2014, Immune ant colony optimization network algorithm for multi-robot path planning, 5th IEEE International Conference on Software Engineering and Service Science, Beijing, pp. 1118–1121.
- Hsu CC, Hou RY, Wang WY, 2013, Path planning for mobile robots based on improved ant colony optimization, IEEE International Conference on Systems, Man, and Cybernetics, Manchester, pp. 2777–2782.
- Purian FK, Sadeghian E, 2013, Mobile robots path planning using ant colony optimization and Fuzzy Logic algorithms in unknown dynamic environments, International Conference on Control, Automation, Robotics and Embedded Systems, pp. 1–6.
- Zhou Z, Nie Y, Min G, 2013, Enhanced Ant Colony Optimization Algorithm for Global Path Planning of Mobile Robots, Fifth International Conference on Computational and Information Sciences, Shiyang, pp. 698–701.
- Juliao, Diego:** Ing. en Informática, Universidad del Táchira, Venezuela. Correo electrónico: diego.juliao@unet.edu.ve
- Gil, Ángel:** Ing. en Informática, Universidad del Táchira, Venezuela. Diploma de Estudios Avanzados, UMA, España. Candidato a Doctor en Ciencias Aplicadas, ULA, Venezuela. Profesor Agregado de la Universidad del Táchira, Venezuela.
- García, Jesús:** Dr. en Ingeniería Mecatrónica por la UMA, España. Profesor Asociado de la Universidad del Táchira. Correo electrónico: jmgarcia@unet.edu.ve
- Aguilar, José:** Dr. en Informática por la Université René Descartes, Francia. Profesor Titular de la Universidad de los Andes, Venezuela. Correo electrónico: aguilar@ula.ve
- Rivas, Rafael:** Dr. en Ingeniería por la UC3M, España. Profesor Titular de la Universidad de los Andes, Venezuela. Correo electrónico: rafael@ula.ve
- Dapena, Eladio:** Dr. Ingeniero Industrial por la UC3M, España. Profesor Titular Universidad de Los Andes, Venezuela. Correo electrónico: eladio@ula.ve

Capítulo 14

Una propuesta para la recuperación electroquímica del oro de los diques de cola en las minas

Márquez, Keyla*; Márquez, Olga P.; Márquez, Jairo; Weinhold, Elkis

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Electroquímica
 Mérida 5101 - Venezuela
 *keylaenator@gmail.com

Resumen

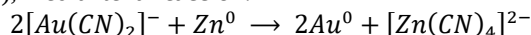
En el proceso de las minas de oro venezolanas (MINERVEN) el residuo presenta un alto contenido de cianuro, resultante del proceso de lixiviación. Éste es almacenado en un dique que se construye para tal fin aprovechando la geografía de la zona conocido como el dique de colas. Lo que no se menciona a menudo es que ese residuo es rico en iones oro, lo que significa una pérdida importante del metal en el proceso final. Se podría decir que el método utilizado actualmente es ineficiente. La reacción principal que ocurre en el proceso primario de lixiviación para extraer el oro del mineral, aguas arriba, es: $4\text{Au} + 8\text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 4\text{NaOH}$.

Luego el complejo cianurado resultante es sometido a un proceso de reducción química para obtener el oro metálico.

La precipitación por reducción electrolítica, es un procedimiento muy sencillo para recuperar, en forma pura y selectiva, metales en solución. Consiste en recuperar el metal desde una solución de lixiviación debidamente acondicionada (solución electrolito), y depositarlo en un cátodo, mediante electrólisis. La eficiencia del proceso dependerá del material empleado como cátodo y de la geometría del reactor. La reducción de los iones metálicos implica una primera etapa de conversión al metal correspondiente sobre la superficie de un electrodo adecuado. Posteriormente se pueden seguir distintos caminos para remover el metal depositado para su posterior reutilización (lo cual no es el objeto de esta propuesta). Se propone un método con las siguientes ventajas: rápido retorno de la inversión, proceso automatizado, simplicidad y seguridad de utilización para la conducción, alta selectividad en la recuperación individual de metales, recuperación con grados de pureza de los metales de hasta el 98 %, mantenimiento mínimo, fácil comercialización del metal recuperado. Se propone un sistema de flujo, utilizando materiales electródicos cuya materia prima se produce en nuestras industrias básicas. El fluido electrolítico del dique de cola es rico en dicinaurato (I) de sodio, $\text{NaAu}(\text{CN})_2$, en el cual el oro se encuentra en estado de oxidación +1, (Au^+). $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons [\text{Au}]^{++} + 2\text{CN}^-$ La reacción de reducción al estado de oxidación cero será: $[\text{Au}]^{++} + e^- \rightarrow [\text{Au}]^0$

1 Introducción

Un problema a resolver en los países mineros es la contaminación ambiental originada por la presencia de metales pesados y otras especies químicas en los desechos ocasionados por tal actividad. Algunas propuestas de remediación se pueden conseguir en la literatura, se podrían citar algunos como procesos biológicos usando parámetros de biosorción (Arief y col., 2008, Wang y col., 2009); separación de iones metálicos y su remoción mediante técnicas de flotación y sorción (Gadd 2009, Zamboulis y col., 2011); remoción de biomasa usando reactores de columnas biológicas (Singh y col., 2012), entre otros. También se ha ensayado el uso de polímeros para capturar metales y metaloides de los desechos industriales (Saady col., 2011). Esos desechos almacenados sin tratamiento, terminan vertiéndose en los sistemas acuáticos y permeando los suelos, distorsionando el equilibrio ecológico y causando serias enfermedades en la población y en la fauna acuática. La exploración y explotación de recursos minerales en Venezuela no escapa de ese problema; la explotación de nuestras minas se realiza de dos formas: los procesos a gran escala (minería legal) y pequeños mineros (minería ilegal); ambas actividades contribuyen a la deforestación, pérdida de biodiversidad, degradación de los suelos, contaminación de las aguas, impactos ambientales y de salud causados por el uso de químicos, entre ellos metales pesados y cianuro. Tradicionalmente, el oro es recuperado de esos afluentes mediante la reducción del oro monovalente, $Au(I)$, sumergiendo láminas de Zn en los desechos (Hsu y col., 1996), mediante la reacción:



Después de la separación, el metal debe ser fundido hasta el producto final para ser purificado (Gal-Or, 1983). Se han sugerido métodos electroquímicos para la purificación (Calmanovici 1984) y posteriormente se han realizado estudios mediante adsorción en dos etapas de complejos cianurados de oro sobre carbón activado (Lagergey col., 1997) y elusión electroquímica usando resinas poliméricas en un medio fuertemente básico (Breguncciy col., 2001), sugiriendo que la tecnología electroquímica podría ofrecer un medio eficiente y selectivo para la recuperación de oro. Se han diseñado celdas electroquímicas usando cátodos de acero inoxidable bidimensionales y tridimensionales para la electrodeposición de oro a partir de licores diluidos de cianuro (Barbosa y col., 2001); sin embargo, las propiedades catalíticas para la reacción de desprendimiento de hidrógeno ocasionan la caída en la eficiencia faradaica para la reducción del oro, a menos del 1%. También se ha usado materiales de carbón en trabajos para la recuperación electrolítica de metales nobles de soluciones cianuradas (Zherebilov y col., 1996) y el potencial uso de fieltro de carbón en la hidrometalurgia del oro (Stavarty col., 1999). Métodos para la electrodeposición de oro y plata a partir de soluciones de lixiviación también han sido propuestos por

Reyes Cruz (Reyes y col., 2002) y para la recuperación electroquímica selectiva de oro y plata usando cátodos de titanio y carbón vítreo usando un reactor operado bajo control difusional, usando potencial constante y modulado (Spitzer y col., 2004). Se han obtenido buenos rendimientos en un proceso galvanostático usando una celda de flujo tipo Zadra (Chambi 2010), con un caudal de recirculación de 25,71 l/h con corrientes entre 1,5 y 2,5 amperios, pero en esas condiciones el proceso no es tan selectivo y se pueden co-depositar otros metales. Un trabajo muy reciente propone el uso de una celda electroquímica para la reducción potencioestática mediante adsorción sobre carbón de bajo grado, encontrando que, en la adsorción eléctrica, el proceso estaba controlado por migración (Songy col., 2016). Electrodeposición de oro y plata ha sido estudiada también por su importancia en la construcción de dispositivos electrónicos, debido a su enorme resistencia a la corrosión y muy baja resistencia eléctrica en los contactos eléctricos: se han obtenido buenos resultados en estudios cinéticos combinando técnicas de superficies con electroquímica y espectroelectroquímica. (Márquez y col., 2002 y 2003).

El proceso utilizado en MINERVEN para la extracción de oro de las minas del estado Bolívar es muy ineficiente, siendo recuperado de un 50 a 60 por ciento del metal contenido en la mena, enviando el resto a las colas de desechos. Un proceso de concentración artesanal utilizado por la Asociación Civil Minera Corregente Municipio Sifontes del Estado Bolívar (Cárdenas y col., 2008) para un estudio de la recuperación del oro contenido en lagunas de colas, separando el oro por un método de precipitación y limpieza, ha permitido, en un procedimiento realizado en 2 fases, la recuperación de oro de 1.846,8 g/ton en la fase 1 y 147,3g/ton en la fase 2. La figura 1 muestra un estudio estadístico de la producción mundial de oro y su proyección hasta el 2018 (Chaize 2016). Los usos más comunes del oro producido están resumidos en la figura 2.

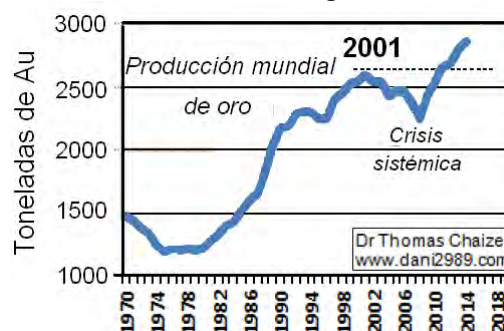


Figura 1.- Producción mundial de oro y su proyección al año 2018

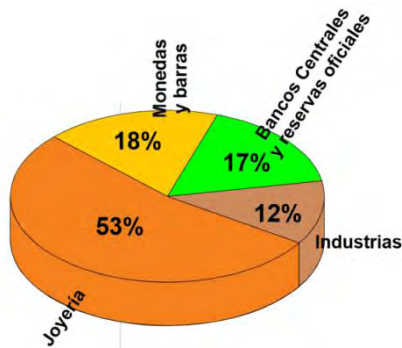


Figura 2.- Usos más comunes del oro

El Banco Central de Venezuela (BCV) y el Ministerio del Poder Popular para las Industrias Básicas y Minería (MINAM) trabajan en un plan conjunto para promover la explotación aurífera en el país, con una inversión aproximada de 250 millones de dólares. Proponen que la primera fase del proyecto, la cual esperan concretar en un lapso de dos años aproximadamente, esté dirigida a transformar los residuos o colas que se producen durante el proceso de extracción minera, en oro monetario, todo ello con la participación conjunta del Estado y los productores. Según los datos oficiales de tenencias de oro mundiales presentados en el informe WorldOfficial Gold Holdings 2015, Venezuela cuenta con la reserva de oro más grande y más estable del continente latinoamericano, con 367,6 toneladas, lo que constituye un 69,3% de todas sus reservas (tabla 1, figura 3). En este artículo se hace una propuesta para usar métodos electroquímicos para la recuperación de oro aguas abajo, en las colas de desecho de las minas de Guayana. Se reporta algunos experimentos preliminares con muestras certificadas de complejo de cianuro de oro (I), mostrando que es posible hacer una electrodeposición en forma limpia y selectiva.

De acuerdo a datos extraoficiales obtenidos de las plantas, en la actualidad, las colas contienen 30.000 toneladas métricas de desechos conteniendo oro, cuarcita (mineral de cuarzo), Cal (CaO), Zn, Fe, Cu, Pb y cianuro, entre otros. Recientemente, están tratando de recuperar el oro usando carbón activado, lo cual les ha permitido una recuperación de 4 g de Au por tonelada de desecho. A nuestro criterio, el contenido de oro en las colas debe ser muy superior al obtenido por ese método. Información oficial del MINERVEN reporta que la cal agregada permite mantener la solución cianurada a un pH lo suficientemente básico para evitar que los elementos cianicidas (Fe, Cu, Ag, Pb y Zn) formen complejos cianurados, de tal manera que eso beneficia la selectividad para la separación electroquímica del oro en presencia de los otros iones metálicos.

Descripción de los diques de cola
Actualmente en el complejo aurífero de MINERVEN en Guayana, tiene (a) cinco minas formales: Colombia, Unión, Sosa Méndez, Simón Bolívar e Isidora. (b) seis plantas: REVEGMIN, CMG, Isidora, Camorra, Simón Bolívar y Caratal, (c) cuatro diques de cola: REVEMIN, CMG, Camorra y Caratal.

Tabla 1.- Fracción del informe estadístico de reservas internacionales de oro.

WORLD OFFICIAL GOLD HOLDINGS
International Financial Statistics, February 2015*

	Tonnes	% of reserves**
1 United States	8,133.5	72.6%
2 Germany	3,384.2	67.8%
3 IMF	2,814.0	1)
4 Italy	2,451.8	66.6%
5 France	2,435.4	65.6%
6 Russia	1,208.2	12.2%
7 China	1,054.1	1.0%
8 Switzerland	1,040.0	7.7%
9 Japan	765.2	2.4%
10 Netherlands	612.5	55.2%
11 India	557.7	6.7%
12 Turkey ^{b)}	529.1	16.1%
13 ECB	503.2	26.5%
14 Taiwan	423.6	3.9%
15 Portugal	382.5	75.3%
16 Venezuela	367.6	69.3%
17 Saudi Arabia	322.9	1.7%
18 United Kingdom	310.3	11.2%
19 Lebanon	286.8	21.5%
20 Spain	281.6	21.7%

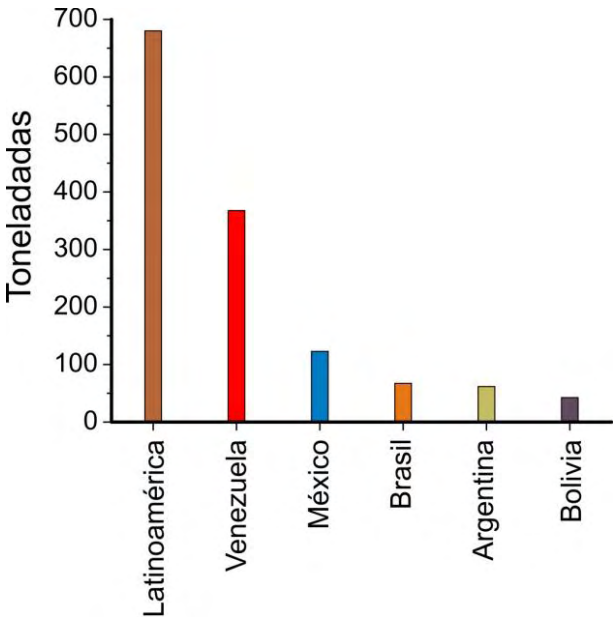


Figura 3.- Reservas de oro de latinoamérica

Para poder ubicarse en el contenido de lo que llega a las colas, es preciso conocer un poco lo que ocurre aguas arriba en el proceso minero de Guayana. La Planta recibe mineral proveniente de diferentes fuentes el cual es contabilizado haciendo uso de una romana con capacidad de 100 toneladas y un tamaño de alimentación máximo de 12”.

Este mineral es colocado en el patio para ser luego introducido en la línea de producción de la planta comenzando en las tolvas de recepción de ahí el mineral pasa

por un clasificador primario y descarga en un triturador de mandíbula para reducir el tamaño de la partícula a 4". Luego se pasa por un separador magnético y de allí a otro clasificador secundario para descargar en un triturador de cono que reduce la partícula a 5/8". Ese mineral es muestreado y descargado en una tolva de 1000 toneladas, pasando un molino de barras de 150 toneladas. La máxima capacidad de molienda es de 23 t/h que alimenta al molino de barras que reduce el mineral a 1 mm trabajando en molienda húmeda, adicionando además solución fuerte de cianuro con una concentración de 0.025 % y cal (CaO) en lechada. El porcentaje de sólido en la descarga del molino de barras debe estar entre 65 – 70% S, pasa al sumidero del molino de barras y se diluye a 35% S para ser enviado al hidrociclón seleccionando el material con el tamaño adecuado de 75 micrones para enviarlo a los tanques espesadores de molino, regresando el que tiene un tamaño mayor al molino de bolas en circuito cerrado. Del ciclón viene con 20 % S y se descarga en los tanques espesadores donde la solución es separada de la pulpa creando dos corrientes una de solución rica en el metal o licor y otra de pulpa. La corriente de solución rica pasa por el tanque rico, luego al tanque "gold" y por último al tanque filtro donde se le añade acetato de plomo para precipitar los sulfuros. De allí se envía a la torre de vacío para extraer el oxígeno hasta menos de 1 ppm disuelto y se le agrega polvo de zinc para realizar la reacción de reducción que da origen a la emulsión de oro y luego pasa a los filtros prensas donde se forma la torta de precipitado. Luego el precipitado es trasladado hacia la planta correspondiente para su posterior fundición y formación de los lingotes. La corriente de la pulpa pasa hacia los agitadores y luego pasa al lavado en contracorriente en los tanques decantadores y del tanque No. 5 es enviado al tanque de colas y de allí a la laguna de colas. La figura 4 muestra fotografías de la cola 1 de la planta Caratal de MINERVEN.

Como ya se mencionó anteriormente, este artículo se refiere a una propuesta. Sin embargo, se reportará algunos resultados preliminares que nos permitirán un diagnóstico para seleccionar las condiciones apropiadas para dicha propuesta.

Experimental

Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron usando un Potenciostato / Galvanostato PAR 263, y una celda de un compartimiento y tres electrodos. Las medidas de Infrarrojo se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 2000 con un detector Teluro de cadmio (MCT), ventana de CaF₂ y una celda óptica diseñada para experimentos espectroelectroquímicos.

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, utilizando agua ultrapura. Pura (Millipore 18 MΩ). Todos los potenciales están referidos al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Los reactivos: AuCN, KCN, KOH fueron de alta pureza y se utilizaron sin tratamiento previo. Los electrodos de trabajo fueron: una oblea de silicio con orientación 111 y un disco de carbón vítreo debidamente

pulido mientras que el electrodo secundario fue un disco de platino. Las figuras 5 y 6 muestran los voltagramas cíclicos del complejo de Au (I) sobre silicio y carbón vítreo, respectivamente



Figura 4.- Cola 1 de la planta Caratal

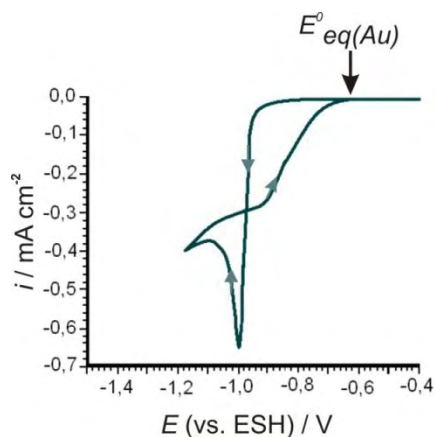


Figura 5.- Voltametría cíclica para la reducción Electroquímica de Au(I) sobre electrodo de Silicio a 50 mVs⁻¹

Como el interés de esta propuesta incluye el uso de materiales electroquímicos sencillos, en principio se prestará

atención principalmente a los resultados preliminares obtenidos sobre electrodo de carbón. La figura 7 muestra el espectro IR de reflectancia obtenido durante el proceso de reducción de oro sobre carbón vítreo.

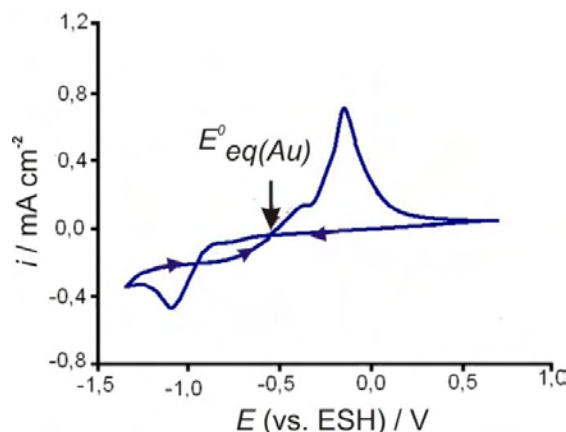


Figura 6.- Voltametría cíclica para la reducción electroquímica de Au(I) sobre electrodo de carbón vítreo a 50 mVs⁻¹

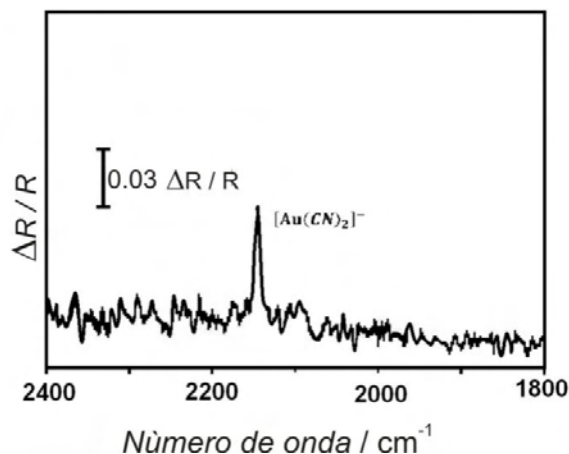


Figura 7.- Espectro de reflectancia FTIR in situ tomado durante la reducción electro- química de Au(I) sobre electrodo de carbón vítreo

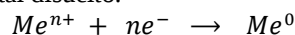
Propuesta

La precipitación por reducción electrolítica, comúnmente conocida como electroobtención o electrodeposición es uno de los procedimientos actuales más sencillos para recuperar, en forma pura y selectiva, metales que se encuentren en solución. Básicamente, este proceso consiste en recuperar el metal desde una solución de lixiviación debidamente acondicionada (solución electrolítica), y depositarlo en un cátodo de material apropiado previamente seleccionado, utilizando un proceso de electrólisis,

La electrodeposición de los metales en las celdas electrolíticas es un proceso electroquímico que tiene lugar

cuando a una solución que contiene iones metálicos se le aplica un campo eléctrico, bien sea controlando el voltaje o la corriente. El movimiento de los iones positivos hacia el cátodo y el de los iones negativos hacia el ánodo provoca la deposición de los metales presentes en la solución, en la superficie activa del cátodo.

El principal uso cotidiano de este tipo de tratamiento está relacionado con la reducción de metales tóxicos de aguas residuales. Es frecuente que en algunos procesos industriales se tengan efluentes con alto contenido de iones metálicos (del orden de 100.000 ppm) y las regulaciones ambientales exigen que estas cantidades estén del orden de 0,05 a 5 ppm. Los métodos electroquímicos son herramientas adecuadas para conseguir esta importante reducción. En efecto, esta técnica permite recuperar en pocas horas (según los casos) alrededor del 98% del metal disuelto.



La eficiencia del proceso de reducción, tal como se mencionó, dependerá del material empleado como cátodo, así como de la geometría y simetría del reactor empleado. El método de reducción de los iones metálicos implica una primera etapa de conversión al metal correspondiente sobre la superficie del cátodo. Posteriormente se pueden seguir distintos caminos para remover el metal depositado para su posterior reutilización. Las figuras 8 y 9 muestran el esquema propuesto, a nivel de laboratorio, para la extracción electroquímica de oro metálico de alta pureza, a partir de una solución de lixiviación.

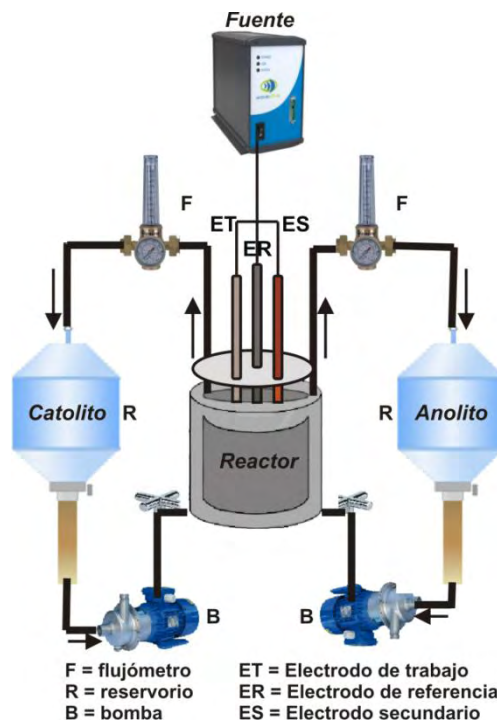


Figura 8. – Representación esquemática de un sistema de flujo para la electrorecuperación de oro.

Se probará en principio, como materiales para el cátodo los siguientes: Carbón reticulado, fieltro de carbón, titanio. Como ánodo se utilizará grafito y acero inoxidable; las medidas se tomarán contra un electrodo saturado de calomel (de fabricación propia) y la separación entre el ánodo y el cátodo se hará con una membrana de Nafion® 450. La distancia entre la membrana y cada electrodo será no mayor de 1 mm. El compartimiento de referencia contendrá un electrodo saturado de calomel sumergido en una solución 3M de KCl con un capilar Luggin que se colocará tan cerca como sea posible de la superficie del cátodo. La capacidad de los reservorios para el anolito y catolito será de 1 litro, usándose una solución acuosa 0,5 M de Na₂SO₄ como anolito y la solución cianurada conteniendo los iones Au, como catolito.

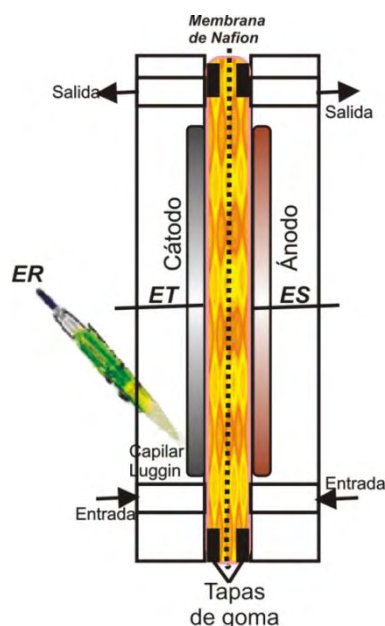


Figura 9.- Representación esquemática del sistema de electrodos a utilizar en el reactor de la figura.

Se optimizará el flujo y los intervalos de tiempo de recirculación, construyéndose gráficas de concentración del metal (usando voltametría en el mismo reactor) en función del tiempo de recirculación. Esto nos permitiría obtener las condiciones para realizar electrólisis de pulsos, lo cual haría más económico el proceso. También hay que optimizar las condiciones para realizar las electrólisis a subpotenciales del oro para así obtener un producto de mayor pureza.

Cinética de la recuperación de oro

Se ha propuesto un modelo para la relación del perfil de concentración para un reactor electroquímico de recirculación (Walker, A.T.S., Wragg, A.A., 1977), sugiriendo una solución aproximada para la pendiente p para una gráfica de $\ln \frac{C_t}{C_0}$ vs. t :

$$p = \frac{1 - \exp\left[-\frac{k_m A}{J}\right]}{t}$$

Donde k_m es el coeficiente de transporte de masa, A es el área del electrodo, J es la velocidad de flujo y τ es el tiempo. Expandiendo la función exponencial como una serie de Taylor y sustituyendo J por $\frac{V}{t}$, donde V es el volumen total del catolito, para valores pequeños de $\frac{k_m A}{V}$ y tomando los dos primeros términos, se puede simplificar la pendiente como:

$$p = \frac{k_m A}{V}$$

Como es la ecuación de una recta, se puede determinar el coeficiente de transporte de masa. Se ha conseguido que k_m para el oro en un intervalo de -1,1 a -1,4 Voltios sobre carbón vítreo y de -1,0 a -1,2 voltios sobre titanio, es del orden de 10^{-5} .

Un valor muy importante que se debe considerar es la eficiencia en corriente del proceso (EC), el cual está relacionado con los costos operacionales. Se debe calcular, tomando en consideración la cantidad total del metal recuperado de acuerdo a la ecuación:

$$EC = \frac{FV[n[C_t - C_0]]}{\int_0^t i(t)dt}$$

Donde F es la constante de Faraday, V es el volumen total del catolito, C_0 es la concentración inicial y C_t la concentración al tiempo t y $\int_0^t i(t)dt$ la carga involucrada en la electrólisis.

Conclusiones

Se cuenta con suficiente información, experiencia práctica y material bibliográfico, para una propuesta exitosa en recuperación de oro en las colas de desechos. El desarrollo de esta propuesta nos va a permitir, una vez optimizado el material electrolítico, medio electrolítico, diseño del reactor y condiciones de electrólisis, la separación selectiva, cuantitativa, sencilla, altamente eficiente y con alto grado de pureza, del oro presente en los diques de cola, en las minas de oro actualmente bajo explotación.

Referencias

- Arief VO, Trilestari K, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S, 2008, Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies. CLEAN – Soil, Air, and Water 36:937-962.
- Barbosa LAD, Sobral LGS, Dutra AJB, 2001, Gold electrowinning from diluted cyanide liquors: performance evaluation of different reaction systems. Miner. Eng. 14(9):963-974
- Breguncci VAL, Ribeiro CP, Martins AH, 2001, Gold

recovery from alkaline cyanide solutions by electrochemical elution of strong-base anionic polymeric resins. *Miner. Metall. Process.* 18(1):49-53

Calmanovici B, Gal-Or L, 1984, Chemical refining of gold following recovery from cyanide solutions: 1. *Metal Finish.* 82 (6):91-94.

Calmanovici B, Gal-Or L, 1984, Chemical refining of gold following recovery from cyanide solutions: 1. *Metal Finish.* 82(6):91-94

Cárdenas J, García M, 2008, Estudio de la recuperación del oro contenido en la Laguna de las Colas de la Asociación Civil Minera Corregente Municipio Sifontes, Estado Bolívar. *Boletín de Malariología y Salud Ambiental.* <https://www.researchgate.net/publication/49182906>

Chaize T. 2016, www.dani2989.co

Chambi LC, 2010, Recuperación de oro y plata por el proceso electrolítico tipo Zadra. *Investig@ UMSA*, 1(1): 31-49

Gadd GM, White C, 1993, Microbial treatment of metal pollution - a working biotechnology *Trends in Biotechnology* 11:353-359

Gal-Or L, Calmanovici B, 1983, Gold recovery from cyanide solutions: 1. electrochemical deposition. *Metal Finish* 81(6):15-21

Hsu Y, Tran T, 1996, Selective removal of gold from copper gold cyanide liquors by cementation using zinc *Miner. Eng.* 9 (1):1-13.

Lagerge S, Zajac J, Partyka S, Groszek A, Chesneau M, 1997, A two-stage adsorption of cyanide gold complexes onto activated carbon inferred from various experimental studies. *Langmuir* 13(17):4683-4692

Márquez K, Ortiz R, Schultze JW, Márquez OP, Márquez J, Staikov G, 2003, In situ FTIR monitoring of Ag and Au electrodeposition on glassy carbon and silicon. *Electrochimica Acta* 48:711-720

Márquez K, Staikov G, Schultze JW, 2002, Electrochemical deposition of Ag, Au and Ag-Au alloys on n-Si(111). *Trans. Inst. Met. Finish.* 80:73-78

Reyes-Cruz V, Ponce-de-León C, González I, Oropeza M, 2002, Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions. *Hydrometallurgy* 65(2-3):187-203

Saad DM, Cukrowska EM, Tutu H, 2011, Development and application of cross-linked polyethylenimine for trace metal and metalloid removal from mining and industrial wastewaters. *Toxicological & Environmental Chemistry* 93: 914-924

Singh A, Kumar D, Gaur JP, 2012, Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor. *Water Research* 46:779-788

Song Y, Lei S, Zhou J, Tian Y, 2016, Removal of heavy metals and cyanide from gold mine waste-water by adsorption and electric adsorption *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 91(9): 2539-2544

Spitzer M, Bertazzoli R, 2004, Selective electrochemical recovery of gold and silver from cyanide aqueous effluents

using titanium and vitreous carbon cathodes, *Hydrometallurgy* 74:233-242

Stavart A, Leroy C, Van Lierde A, 1999, Potential use of carbon felt in gold hydrometallurgy. *Miner. Eng.* 12(5): 545-558

Walker ATS, Wragg AA, 1977, modeling of concentration-time relationships in recirculating electrochemical reactor. *Electrochim. Acta* 22 (10): 1129-1134.

Wang J, Chen C, 2009, Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27:195-226

World Official Gold Holdings, 2015, www.gold.org/download/file/3347/World_Official_Gold_Holdings

Zamboulis D, Peleka EN, Lazaridis NK, Matis KA, 2011, Metal ion separation and recovery from environmental sources using various flotation and sorption techniques. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86:335-344

Zherebilov AF, Bek RY, Zamyatin AP, 1996, Electrolytic recovery of noble metals from dilute cyanide solutions, *Russ. J. Appl. Chem.* 69(7):960-963

Keyla Márquez: *MSc. En Electroquímica Fundamental y Aplicada (ULA), Ingeniera Industrial (IU Santiago Mariño), actualmente miembro del personal docente y de investigación del MUAA de la ULA*

Olga Márquez: *Ph.D. en Electroquímica (Univ. de Southampton, U.K.), licenciada en Química (UCV-ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA. Correo electrónico:olgamq@gmail.com*

Jairo Márquez: *Ph.D. en Electroquímica (Univ. de Southampton, U.K.), licenciada en Química (UCV-ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA. Correo electrónico:jokkmarquez@gmail.com*

ElkisWeinhold: *Doctora en Electroquímica Aplicada (ULA), Licenciada en Química (ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA. Correo electrónico:elkisweinhold@gmail.com*

Capítulo 15

Caracterización de un ataque Man in the Middle de tipo ARP Spoofing y análisis de alternativas de detección y protección

Landeta, Pablo^{1*}; Salazar, Fausto¹; PUSDÁ, Marco¹; PUSDÁ, Segundo²

¹Carrera de Ingeniería en Sistemas Computacionales, Universidad Técnica del Norte, Ibarra, Ecuador.

²Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Ecuador sede Ibarra, Ibarra, Ecuador.

* palandeta@utn.edu.ec

Resumen

Los ataques Man in TheMiddle representan una grave amenaza por cuanto dejan al descubierto la vulnerabilidad de una red y de los sistemas operativos que se utilizan en los diferentes hosts. El hecho de que un atacante intercepte una red, logre desviar el tráfico y capturar la información implica un serio problema de seguridad de la información. El presente trabajo se enfoca en experimentar con ataques MITM de tipo ARP Spoofing en un ambiente híbrido en el cual se demuestra la vulnerabilidad a la que se ve expuesta la información de los usuarios. Para realizar la experimentación se implementó un entorno de red con acceso a internet por medio de un router Cisco. Se utilizó una máquina virtual con Kali Linux como atacante. La herramienta de ataque que fue evaluada fue Ettercap. Se utilizó un host real con Windows 7 como equipo víctima, en este host se verificó las tablas ARP antes y después del ataque para constatar la eficacia del ataque. Se ingresó a sistemas basados en HTTP y HTTPS para obtener las credenciales de los usuarios. El ataque fue monitoreado en el host atacante con Wireshark con el cual se logró obtener información crítica del usuario. Finalmente se evaluaron las herramientas Decaf-feinatid, XArp y Marmita instaladas en el equipo víctima para analizar y comprobar sus mecanismos de detección y defensa. Los resultados demuestran que el cambio de las entradas de las tablas ARP de dinámicas y estáticas soluciona el problema.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

La protección de la información es esencial en una organización y se debe buscar las alternativas adecuadas para asegurar este, que es el activo más importante para una empresa. A lo largo de los años los ataques se han ido perfeccionando en paralelo a los avances tecnológicos. El uso y consumo del internet va en aumento y se ha vuelto indispensable en todas las actividades socio – económicos de las personas. Esto sumado al constante incremento de nuevas tecnologías como dispositivos móviles y tablets cada vez más potentes, hacen que la información se encuentre muy vulnerable. Por esta razón es fundamental estudiar los mecanismos necesarios para mitigar estos ataques optimizando los recursos disponibles.

A medida que las personas dirigen sus vidas a la tecnología, almacenan gran cantidad de información de varios contextos. También las organizaciones deciden confiar en la tecnología para establecer negocios, establecer comunicaciones y por supuesto, para almacenar la información esencial para el negocio. En este contexto empiezan a aparecer otras personas, no tan bien intencionadas, que ven la tecnología como una excelente plataforma para cometer acciones ilícitas, con el fin de obtener beneficios a costa de los demás. Muchos criminales utilizan la tecnología como herramienta para cometer nuevas formas de crimen o para mejorar las que ya están difundidas. (Portantier 2012)

La seguridad informática, o de forma más general, la seguridad de los sistemas de información consiste en las técnicas y medios para asegurar la integridad y que no se difunda la información y datos que recorren el sistema de información. También representa la red de actores que intervienen sobre éste, que intercambian datos, acceden a ellos y los usan. (Rault 2013)

El presente trabajo se enfoca en la caracterización de un ataque Man in theMiddle de tipo ARP Spoofing en el cual se demuestra lo rápido y sencillo que le representa a un atacante con conocimientos básicos en el sistema operativo Linux y redes, interceptar una comunicación y redirigir el tráfico de la víctima hacia el equipo atacante con el fin de obtener información.

Proteger la información es una tarea constante y permanente que ha venido desarrollándose para contrarrestar las técnicas usadas por los atacantes para el robo de información. En la comunidad científica existe un gran interés por exponer esta problemática y brindar soluciones para la detección y mitigación de los ataques informáticos.

En relación a la detección y defensa contra los ata-

ques ARP Spoofing, en el trabajo presentado por Barbhuiya (Barbhuiyay col., 2011) se propone el uso de un enfoque basado en un sistema DES (DiscreteEventSystem). En este enfoque no se requiere ninguna restricción como es el uso de direcciones IP o MAC estáticas, cambios en las tablas ARP o violaciones a las capas arquitectónicas de la red. La solución presentada consiste en el uso de scripts escritos en lenguaje C para que las tablas ARP que se comparten entre hosts sean analizadas por otros hosts de la misma red.

Otro trabajo comparable es el presentado por AbdelSalam (AbdelSalamy col., 2014) en el que se presenta una solución más directa al problema con el uso de tablas ARP estáticas para lo cual propone el uso de un algoritmo para que esta transformación se realice de forma automática. Una solución similar es propuesta en el trabajo propuesto por Nam (Namy col., 2012), en el cual se plantea evitar la configuración manual de las tablas ARP y en su lugar usar las actualizaciones del sistema operativo para tal efecto.

Otra investigación que genera valor es la investigación presentada por Chiu (Chiu y col., 2011) en la cual se expone una variante de los ataques MITM equipadas con una herramienta para comprometer la seguridad de aplicaciones que utilizan SSL/TSL. En este tipo de ataque la víctima recibe un certificado falso, si lo acepta el atacante obtendrá los datos de autenticación. Utilizando los mismos protocolos seguros, Benton (Bentony col., 2013) propone una solución basada en la detección de diferencias de tiempo entre una sesión SSL estándar y una sesión de ataque creada.

En el trabajo propuesto por Vinay (Vinayy col., 2014), se propone el uso de un algoritmo eficiente basado en el protocolo ICMP para detectar hosts maliciosos que están tratando de efectuar un ataque ARP Spoofing. Esta técnica consiste en recolectar y analizar los paquetes ARP para luego inyectar paquetes de solicitud echo ICMP para luego comprobar si los hosts son maliciosos de acuerdo a sus paquetes de respuesta.

El presente artículo se ha estructurado de la siguiente manera: se presenta el fundamento teórico referencial; además, describe el proceso de implementación y configuración del entorno de ataque, la captura de la información obtenida y la implementación de las herramientas de detección y defensa ante el ataque; se presentan y se evalúan los resultados obtenidos en la experimentación; se discuten y analizan los resultados; y finalmente, se efectúan las conclusiones y se señala el trabajo futuro.

2 Marco Teórico

2.1 Seguridad de la información

El propósito de la seguridad de la información es proteger algunos de los recursos más valiosos para una organización como son el software y el hardware. A través de la selección y la aplicación de las medidas apropiadas, la seguridad ayuda con la misión de proteger los recursos financieros, reputación, posición legal, empleados y otros recursos tangibles e intangibles. (Peltier, 2013)

2.2 Protocolo ARP

El protocolo ARP (AddressResolutionProtocol) es un protocolo que trabaja en la capa de acceso a la red del modelo TCP/IP (equivalente a la capa de enlace del modelo OSI). Este protocolo presenta un método para la conversión de las direcciones IP en las redes de área local a las direcciones Ethernet (direcciones MAC). (Jiménez y col., 2014)

Para explicar el protocolo ARP supondremos que un host A desea comunicarse con un host B usando una LAN. Para esto, el host A requiere la dirección MAC del host B; entonces el host A buscará la dirección MAC de B en su tabla ARP. Si lo encuentra la comunicación continua, caso contrario A le envía un requerimiento broadcast ARP para obtener la dirección MAC de B, este proceso se muestra en la Fig. 1. Cuando B recibe este requerimiento ARP, responderá con una respuesta ARP dando la dirección MAC. Tan pronto como A reciba la respuesta, la comunicación empezará y tanto la dirección MAC como la IP se guardarán en la cache ARP de A. Este proceso se muestra en la Fig. 2. (Tripathiy col., 2014)

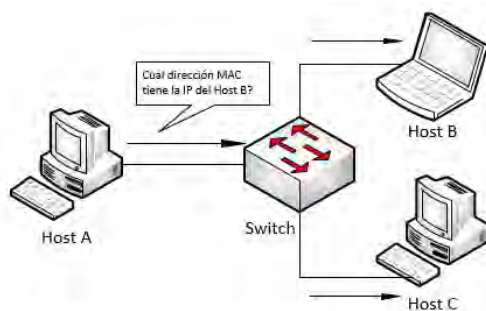


Fig 1: El Host A envía un broadcast ARP al host B.

Los ataques MITM es una forma de acto malicioso para escuchar las conversaciones de las víctimas. Este ataque puede ser efectuado por medio de diferentes canales de red como GSM, Bluetooth, NFC (Network File System) y también por medio de envenenamiento del cache DNS. El ataque se produce cuando un atacante realiza conexiones separadas con las víctimas y redirigen sus

mensajes hacia el atacante. Finalmente, el atacante envenena la cache ARP de los dos dispositivos con su propia dirección MAC. Tan pronto como la cache ARP esta envenenada el tráfico de la víctima se redirecciona al atacante. Con este método el atacante se sitúa en el medio de la comunicación para interceptar los datos. (Nazari y col., 2014). Este proceso se puede observar en la Fig. 3.

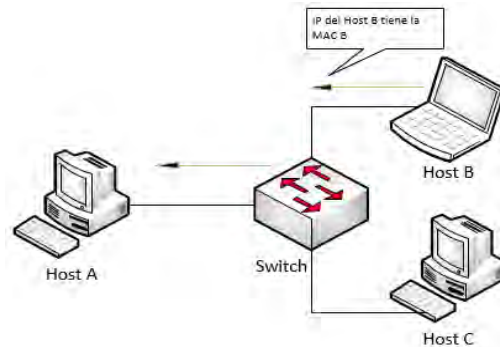


Fig 2: El host B envía una respuesta unicast ARP al host A.

2.3 Man in the Middle (MITM)

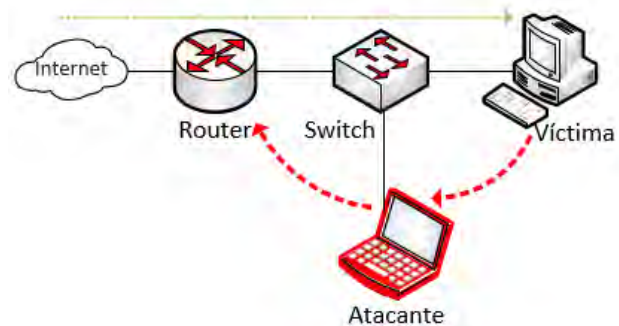


Fig. 3: En un ataque Man in theMiddle la información se redirige hacia el atacante.

2.4 ARP Spoofing

ARP Spoofing es una técnica usada para influenciar maliciosamente los contenidos de la cache ARP de un host que pertenece a una red local. Esto facilita tanto los ataques Man in theMiddle (MITM) así como también los ataques de Denegación de Servicio (DoS). (Enck 2011)

Este ataque explota la vulnerabilidad de las operaciones ARP. Debido a que es un protocolo sin estado y no autenticado, un atacante puede fácilmente enviar respuestas ARP falsificadas. Como resultado, el host receptor actualiza su tabla ARP sin ninguna duda.

En la Fig. 4 se demuestra este ataque. En esta gráfica el atacante es el host C. C envía una respuesta ARP falsificada al host A indicando que la dirección IP del host B mapea a la dirección MAC del host C y otra respuesta ARP falsificada al host B indicando que la dirección IP del host A mapea a la dirección MAC del host C. Como

resultado A y B actualizan su tabla ARP en concordancia con las respuestas ARP. Esta actualización de las tablas en A y B hace que C obtenga una posición MITM. Hecho esto, el atacante puede iniciar diferentes ataques como DNS Spoofing, secuestro de sesión (sessionhijacking), ataques DoS, etc. (Tripathiy col., 2013)

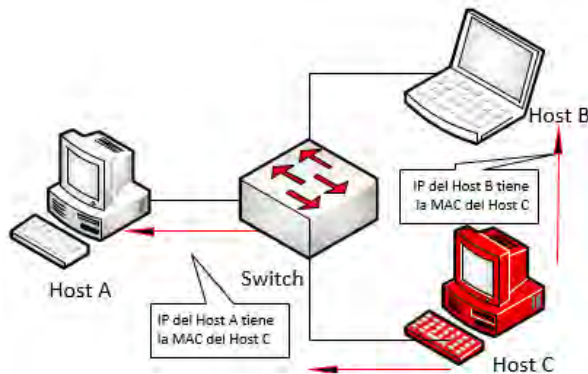


Fig. 4: Host C realizando un envenenamiento ARP sobre los hosts A y B.

2.5 Arpwatch

Arpwatch(Salsabil y col., 2014) es un software de código abierto que ayuda a monitorear la actividad del tráfico Ethernet (por ejemplo, cambios en la dirección IP y/o dirección MAC) y mantiene una base de datos con esta información. El archivo Log que se genera compara la relación de las direcciones IP y MAC a través del tiempo, de esta manera se puede buscar un cambio inusual en esta relación de direcciones. También existe la opción de configurar el envío de un reporte via email al administrador de la red indicando cualquier cambio o adición de direcciones IP y MAC relacionadas.

3 Procedimiento Experimental

3.1 Herramientas

Para implementar este experimento se utilizaron herramientas de código abierto y de libre distribución. A continuación se describen brevemente:

1) Plataforma de virtualización: Se utilizó Oracle Virtual Box(Oracle, 2016) en su versión 4.3.4 sobre Windows 7. El objetivo de utilizar este sistema fue el ahorro de recursos ya que se requería implementar una computadora virtual que funcionó como atacante.

2) Host Atacante: Como host atacante se utilizó una máquina virtual con el sistema operativo Kali GNU/Linux (Security 2015) en su versión 1.0, que ofrece un conjunto de herramientas disponibles para hacking ético como son sniffers, spoofers, test de stress, analisis de vulnerabilidad, etc.

3) Sniffer: Para realizar un sniffing de la red se utilizó las herramientas Ettercap (Ornaghi y col., 2015) en su versión 0.7.4.2 y adicionalmente Wireshark (Combs, 2016) en su versión 1.8.5, las cuales permitieron realizar un reconocimiento de los equipos conectados a la red. Wireshark además se lo utilizó para obtener las contraseñas de acceso a sistemas web a los cuales la víctima accedió.

4) ARP Spoofing: Para realizar el ataque en si mismo, se utilizó el software Ettercap en su versión 0.7.4.2 mencionado en el punto anterior.

5) Host Víctima: para probar el experimento se utilizó un host real con el sistema operativo Windows (Microsoft, 2015) en su versión 7, al cual es muy sencillo acceder a revisar las tablas ARP desde la consola de comandos.

6) Herramientas de detección y defensa contra el ataque ARP Spoofing: Para comprobar la detección y defensa se compararon tres herramientas disponibles para el sistema operativo Windows 7 como son DecaffeinatID (Crenshaw, 2015) en su versión 0.09, XArp (Mayer2015) en su versión 2.2.2 gratuita y por último se utilizó Marmita (Merino y col., 2012) en su versión 1.3.

3.2 Diseño de la topología experimental

Para la realización del presente trabajo, se utilizó una plataforma híbrida con una máquina virtual como host atacante y un host físico como víctima. Se utilizó una red real con salida a internet por medio de un router Cisco. En primera instancia, el host víctima todavía no estaba siendo atacado, por lo cual accedía con normalidad al internet por medio del router; en la Fig. 5 se detalla la topología utilizada antes del ataque. Una vez que el atacante obtuvo una posición MITM, se realizó el ataque, lo cual se muestra en la Fig. 6.

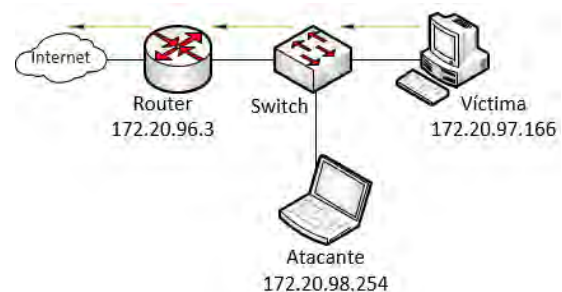


Fig. 5: Topología antes del ataque ARP Spoofing.

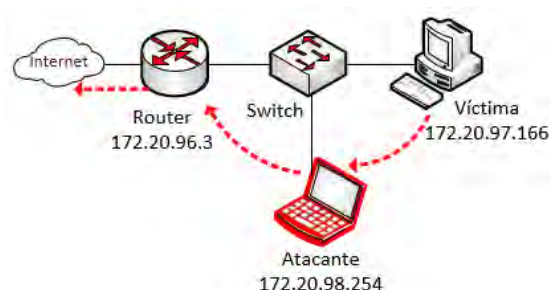


Fig. 6: Topología después del ataque ARP Spoofing.

3.3 Implementación de la plataforma experimental

Para las pruebas experimentales se utilizó una plataforma híbrida (virtual y real), para lo cual se utilizó el siguiente procedimiento para implementar el diseño propuesto en el entorno híbrido: i) Se instaló la herramienta VirtualBox como plataforma de virtualización; ii) Se creó una nueva máquina virtual para albergar a la máquina virtual Kali GNU/Linux en su versión 1.0 y se arrancó el sistema operativo en modo Live, ; iii) Se configuró el adaptador de red de la plataforma de virtualización en modo puente de manera que se conecte automáticamente a la red una vez que el host esté con conexión a la red; iv) Se verificó la IP del router para tener conexión al internet, siendo este 172.20.96.3; v) Para el entorno real, se arrancó un equipo con el sistema operativo Windows 7 y se configuró el equipo con la IP 172.20.97.166.

3.4 Configuración del equipo atacante previo al ataque

Antes de iniciar el ataque fue necesario configurar el entorno virtual en Kali GNU/Linux de manera que el firewall permita la realización del experimento, para lo cual se siguió el siguiente procedimiento: i) Se configuró el archivo `/etc/etter.conf`, para lo cual se usó el editor de texto Vi; ii) Se modificó los argumentos de privilegios (`ec_uid` y `ec_gid`) y se puso sus valores en 0 para los dos argumentos; iii) Se descomentó las líneas que hacen referencia a IPtables que es el firewall que se utiliza por defecto en Kali GNU/Linux; iv) Se habilitó el forwarding en el equipo para lo cual se modificó el archivo `/proc/sys/net/ipv4/ip_forwad` y se cambió el valor que tiene por defecto que es 0 y se puso el 1. Esto se lo realizó de forma sencilla usando el comando: `echo '1' > /proc/sys/net/ipv4/ip_forward`.

3.5 Capturar el tráfico de red (Sniffing)

Una vez que se configuró el entorno de red, fue posible realizar la captura del tráfico usando el software Ettercap, para lo cual se usó el siguiente procedimiento: i) Se escogió la opción *Sniff* del menú principal y posteriormente se seleccionó la opción *Unified Sniffing*;

ii) Se especificó la interfaz de red que se iba a usar para realizar el sniffing (eth0); iii) Se escogió la opción *Hosts* del menú principal y a continuación se seleccionó la opción *Scan for hosts* mediante la cual hizo un barrido de la red para encontrar los host disponibles.

3.6 Ataque ARP Spoofing

Con la plataforma experimental lista y los hosts configurados se procedió al ataque ARP Spoofing para lo cual se siguió el siguiente procedimiento: i) Se debía saber previamente cual es la dirección IP del equipo víctima, en este caso se trató del host real con Windows 7 cuya dirección IP fue 172.20.97.166; ii) Con la lista de hosts desplegada en el software Ettercap se buscó la dirección IP del equipo víctima (172.20.97.166), se seleccionó y se escogió la opción *Add to Target 1*, es decir fue el objetivo número 1. iii) En la misma lista de hosts se buscó el que corresponde al router (172.20.96.3), se lo seleccionó y se escogió la opción *Add to Target 2*, es decir fue el objetivo número 2. iv) Se escogió la opción *Mitm* del menú principal y seleccionó la opción *ARP Poisoning*; v) Finalmente se seleccionó la opción *Sniff remote connections* con lo cual se inició el ataque.

4 Discusión y Resultados

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede ver que cualquier usuario se encuentra expuesto ante los ataques informáticos y en especial a los ataques MITM de tipo ARP Spoofing. En una red corporativa, los atacantes pueden estar dentro de la misma organización, por esta razón se debe poner especial importancia al análisis de las vulnerabilidades existentes y potenciales, de manera que se pueda diseñar o implementar mecanismos efectivos de detección y defensa a nivel interno en una empresa.

Se ha podido observar que la implementación de un ataque ARP Spoofing resulta ser muy rápido y requiere conocimientos básicos de redes y sistemas operativos. El robo de datos confidenciales del usuario es un factor muy importante que se debe considerar al momento de diseñar una red de computadoras siempre teniendo en cuenta aspectos de seguridad de la información.

El uso de protocolos seguros en las aplicaciones es muy importante ya que con esto se puede frenar el accionar delictivo y por ende se va a proteger la información de los usuarios en una red. Se ha visto que el uso del protocolo HTTPS para la implementación de aplicaciones web evita el robo inmediato de la información en un ataque ARP Spoofing a diferencia del uso del protocolo HTTP con el cual el ataque se realizó sin dificultad.

Finalmente se debe indicar que es responsabilidad de los usuarios finales proteger sus sistemas de cómputo con

algún tipo de software de tipo antimalware y también con software que monitoree cualquier tipo de actividad inusual que se pueda estar desarrollando en una red de computadoras. Esta acción de detección es esencial en especial cuando el usuario final se conecta a redes públicas en las cuales se debe proteger la información frente a los posibles ataques que puedan presentarse.

4.1 Verificación del éxito del ataque

Con el ataque realizado, las tablas ARP del equipo víctima se modificaron, para poder visualizar este cambio se ingresó a la línea de comandos *Cmd* del host víctima y se utilizó el comando *arp -a*. Se desplegó la tabla ARP con las direcciones de Internet (IP), las direcciones físicas (MAC) y el tipo de entrada (dinámico). Como resultado del ataque se pudo observar que para el router y el host atacante la dirección MAC coincidía, con lo cual se demostró que el ataque estaba en proceso.

De igual manera fue posible verificar el ataque desde el host atacante utilizando el software Wireshark, en el cual se reflejaron las direcciones duplicadas (Fig. 7) y también se pudo verificar el estado del protocolo ARP en el cual también se mostraron las direcciones duplicadas (Fig. 8).

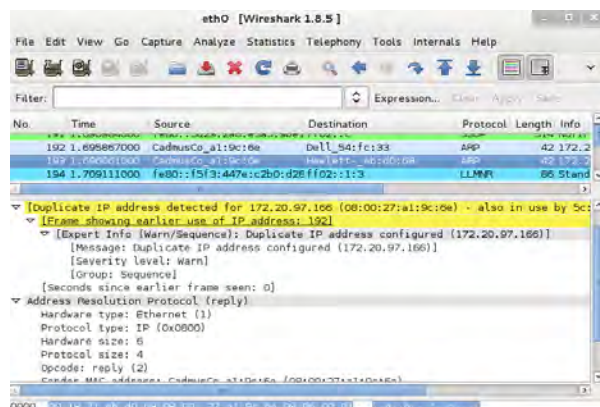


Fig. 7: Verificación del ataque ARP Spoofing en Wireshark.

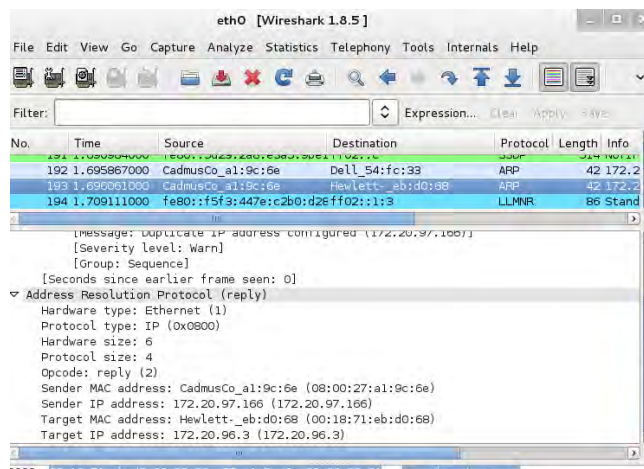


Fig. 8: Verificación del protocolo ARP en Wireshark que muestra el ataque ARP Spoofing.

4.2 El objetivo del ataque: Obtención de información

Consolidado el ataque, fue posible capturar la información de la víctima. Para esto se accedió a sitios web basados en HTTP y basados en HTTPS. La víctima ingresó el usuario y contraseña de estos sitios y fue posible capturar la información utilizando el software Wireshark. En el caso del sitio web basado en HTTPS, la captura de datos no se pudo llevar a cabo completamente por la naturaleza del protocolo seguro, esto se muestra en la Fig. 9. Para el caso del sitio web basado en HTTP esto fue diferente, ya que fue posible capturar la información crítica del usuario, esto se muestra en la Fig. 10.

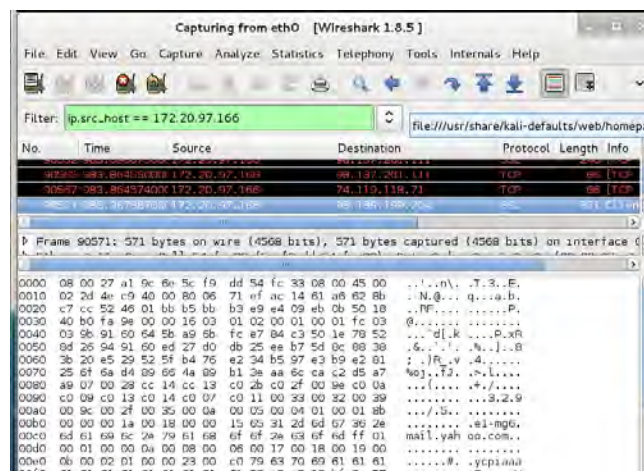


Fig. 9: Resultado de la captura de claves cuando se usó HTTPS.

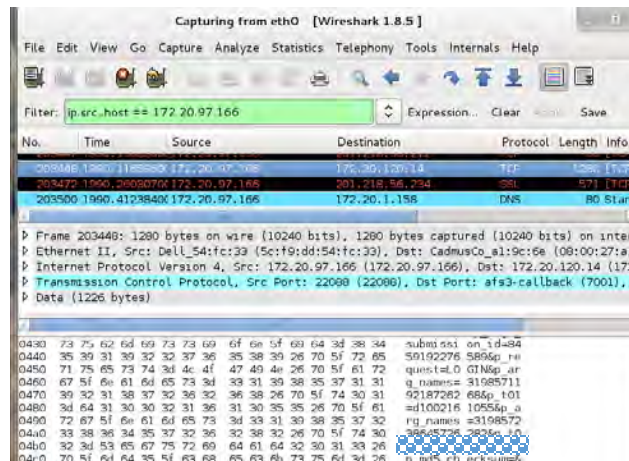


Fig. 10: Resultado de la captura de claves cuando se usó HTTP.

4.3 Mecanismos de detección y defensa

Los resultados obtenidos por las 3 herramientas descritas anteriormente son los siguientes:

Cuando se ejecutó la herramienta *Dcaffeinatid* revisó las tablas ARP del host víctima del ataque y debido a que encontró modificaciones, lanzó un mensaje de advertencia. Esta herramienta solo detectó el problema, pero no ofreció ninguna solución a este ataque. El resultado se muestra en la Fig. 11. Esta herramienta implementa Arpwatch en la plataforma Windows, con lo cual es posible detectar el ataque.

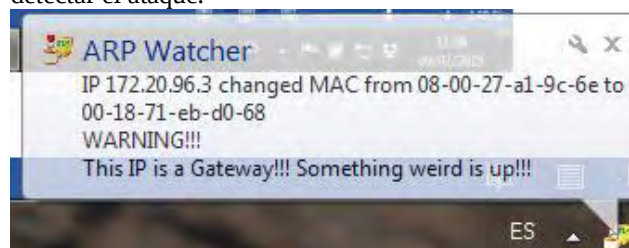


Fig. 11: Detección del ataque ARP Spoofing por parte de la herramienta Decaffeinatid.

En cuanto a la herramienta *XArp*, al momento de ejecutarla cuando se desarrollaba el ataque ARP Spoofing, fue capaz de detectar el ataque, pero en la versión gratuita usada en la experimentación no fue posible obtener una solución al problema encontrado. El resultado de la ejecución se puede ver en la Fig. 12.

Finalmente se probó la herramienta *Marmita*, la cual funciona esnifando los paquetes de la interfaz de red seleccionada y analizando aquellos paquetes bien sean ARP o DHCP en busca de posibles ataques MITM. Cuando detecta un ataque muestra una alerta y la información del atacante que haya podido obtener. El resultado de la detección se puede ver en la Fig. 13.

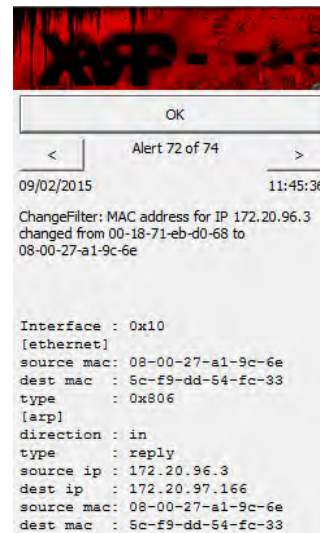


Fig. 12: Detección del ataque ARP Spoofing por parte de la herramienta XArp.

La gran ventaja que tiene frente a los otros programas de detección de ataques ARP Spoofing analizados es que brinda una solución automática al ataque. La solución fue muy sencilla, y consistió en cambiar el tipo de entradas ARP de dinámicas a estáticas, el software realizó esta acción y de esta manera el ataque ya no fue efectivo. En la Fig. 14 se puede ver que las direcciones MAC ya no son las mismas entre el host atacante y el router.

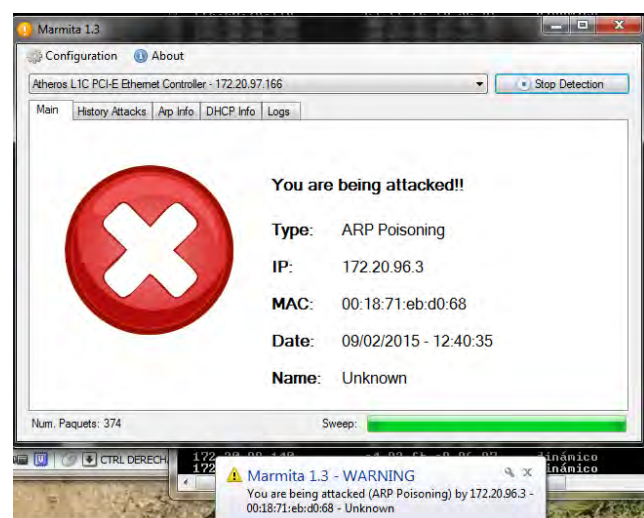


Fig. 13: Detección del ataque ARP Spoofing por parte de la herramienta Marmita.

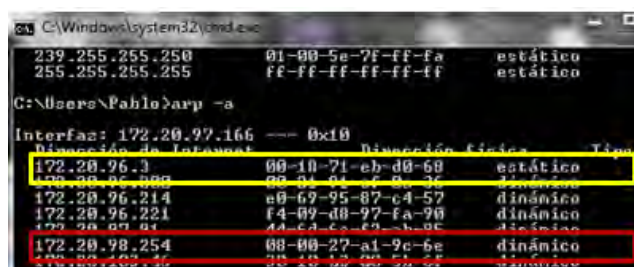


Fig. 14: Solución al ataque ARP Spoofing por parte de la herramienta Marmita.

5 Conclusiones

Se ha demostrado que los ataques MITM son una amenaza creciente en las redes de cómputo, poniendo en riesgo a la información confidencial de los usuarios y por ende de las organizaciones. Se ha comprobado que los ataques ARP Spoofing se originan dentro de la propia organización. Por esta razón es necesario que se establezcan políticas y procedimientos para la detección y defensa de este tipo de ataques informáticos.

Se ha visto que la solución planteada es muy sencilla y se basa en la modificación de las tablas ARP cuyas entradas deben ser de tipo estático y no de tipo dinámico. Este cambio se lo podría hacer de forma manual, aunque esto podría tener un coste de recursos muy alto en organizaciones donde existe gran cantidad de usuarios. Por esta razón es conveniente usar algún tipo de software como los analizados de manera que el cambio de entradas de la tabla ARP se realice de forma automática en caso de presentarse algún evento inusual.

Como trabajo futuro se plantea un análisis muy detallado de la efectividad de las herramientas planteadas u otras que se estimen tengan mejores prestaciones, esto porque en los resultados de los análisis pueden existir falsas alarmas que podrían afectar el rendimiento de los hosts finales y de la red en sí misma.

Otra investigación necesaria es verificar la posibilidad de configurar los router para que puedan detectar este tipo de ataques y evitar que se resuelva en los hosts finales.

Referencias

AbdelSalam M, Elkilani S, Amin M, 2014, An Automated approach for Preventing ARP Spoofing Attack using Static ARP Entries. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications (IJACSA)*, 5(1).
 Barbhuiya A, Biswas Hubballi Nandi S, 2011, A host based DES approach for detecting ARP spoofing. Paper presented at the *Computational Intelligence in Cyber Security (CICS)*, 2011, IEEE Symposium on.

BentonBross, 2013, Timing analysis of ssl/tls man in the middle attacks. arXiv preprint arXiv:1308.3559.

Chiu H, Yang P, Meyer R, Kidde, T, 2011, Analysis of a Man-in-the-Middle Experiment with Wireshark. Paper presented at the *Proceedings of the 2011, International Conference on Security and Management (SAM'11)*.

Combs, G. Wireshark. Retrieved from <https://www.wireshark.org/>

Crenshaw A, 2015, DecaffeinatID: A very simple IDS, Log watching App, ARPWatch for Windows. Retrieved from

<http://www.irongeek.com/i.php?page=security/decaffeinatid-simple-ids-arpwatch-for-windows>

Enck W, 2011, ARP Spoofing Encyclopedia of Cryptography and Security (pp. 48-49): Springer.

Jiménez D, Velásquez J, 2014, Disección de un Ataque MITM mediante ARP Spoofing y Técnicas de Protección Existentes. *Innovación, Ingeniería y Desarrollo*, 1(1).

Mayer C, 2015, XArp. Retrieved from <http://www.xarp.net/>

Merino I, Romero D, 2012, Marmita 1.3. Retrieved from <http://www.elladodelmal.com/2012/03/marmita-13-detector-de-ataques-man-in.html> Retrieved from <http://www.unlearningsecurity.com/2012/03/marmita-13-is-out.html>

Microsoft. 2015, Windows. Retrieved from <http://windows.microsoft.com/es-es/windows/home>

Nam Y, Jurayev S, Kim S, Choi K, Choi S, 2012, Mitigating ARP poisoning-based man-in-the-middle attacks in wired or wireless LAN. *EURASIP Journal on Wireless Communications and Networking*, 2012, (1), 1-17.

Nazari M, Zhou K, 2014, Campus Network Design and Man-In-The-Middle Attack.

Oracle. VirtualBox. Retrieved from <https://www.virtualbox.org/>

Ornaghi A., Valleri M., The Ettercap Project. Retrieved from <http://ettercap.github.io/ettercap/>

Peltier R, 2013, Information security fundamentals: CRC Press.

Portantier F, 2012, Seguridad informática: USERSHOP. RAULT, A. M. A. G. E. S. B. N. C. R. C. F. E. J. H. S. L. D. P. R. Seguridad informática - Ethical Hacking: Conocer el ataque para una mejor defensa [2ª edición]: Ediciones ENI.

Salsabil U, Ali T, Islam M, 2014, A Practical Approach to Assess Fatal Attacks in Enterprise Network to Identify Effective Mitigation Techniques. *International Journal of Computer Networks & Communications Security*, 2(9).

Security O, 2015, Kali Linux. Retrieved from <https://www.kali.org/>

Tripathi N, Mehtre B, 2013, School of Computer and Information Sciences, Hyderabad Central University, Hyderabad, India. Paper presented at the *Computational Intelligence and Computing Research (ICCIC)*, 2013, IEEE International Conference on.

Tripathi N., Mehtre B., 2014, Analysis of various ARP poisoning mitigation techniques: A comparison. Paper presented at the Control, Instrumentation, Communication and Computational Technologies (ICCICCT), 2014 International Conference on.

Vinay K., Gudur B., 2014, Detection of ARP Spoofing Attack Using ICMP Protocol.

Landeta, Pablo: Mgs. en Gerencia de Sistemas de la Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE). Docente de la Universidad Técnica del Norte (UTN), Carrera de Ingeniería en Sistemas Computacionales.

Salazar, Fausto: Mgs. en Gerencia Informática de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE). Docente de la Universidad Técnica del Norte (UTN), Carrera de Ingeniería en Sistemas Computacionales. Correo electrónico: fasalazar@utn.edu.ec

Pusdá, Marco: MSc. en Evaluación y Auditoría de Sistemas Tecnológicos. Ingeniero en Sistemas Computacionales por la Universidad Técnica del Norte. Docente Investigador de la UTN. Correo electrónico: mrpusda@utn.edu.ec

Pusdá, Segundo: Ingeniero en Sistemas Computacionales con Maestría en Tecnologías para la Gestión y práctica docente. Docente de la Escuela de Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Correo electrónico: sepusda@pucesi.edu.ec

Capítulo 16

Evaluación de la adsorción del surfactante dodecil benceno sulfonato de sodio en muestras de roca de la formación misoa con fines de formulación óptima en recuperación mejorada de petróleo

Lobo, Albany; Rivero, María* ; Mousalli, Victoria.

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

*mveronica@ula.ve

Resumen

El petróleo es conocido como un recurso natural que por décadas ha sido utilizado en todo el mundo y es indispensable para el buen desarrollo socio-económico de un país. Es por ello que dicho hidrocarburo tiene tanto valor a nivel mundial y su exploración y explotación se han vuelto cada vez más arduas, pues se necesita extraer la máxima cantidad de petróleo del yacimiento. En éste trabajo se realizó una investigación experimental a partir de caracterizaciones mineralógicas y petrográficas de la Formación Misoa constituida por arenas y arcillas, identificando los minerales presentes y clasificándola como una sublitarenita. El análisis de Difracción de rayos X determinó el tipo de arcilla presente en la formación resultando Illita, Caolinita y Montmorillonita (en mayor porcentaje). También fue aplicado el método de la Fisisorción o adsorción de nitrógeno que resultó ser mayor en las arcillas que en las arenas, considerando la morfología y el tamaño de grano; obteniéndose una baja adsorción. Así mismo se realizaron análisis para conocer los niveles de adsorción del surfactante Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio (DBSS), en muestras de sustrato a través de isotermas de adsorción. Todos estos análisis permitieron determinar los parámetros favorables y desfavorables para la recuperación de petróleo.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

En la industria del petróleo siempre ha sido de vital importancia la maximización de la recuperación del petróleo existente en el reservorio. Los factores de recuperación dependen no solo de las condiciones del fluido y calidad del yacimiento, sino también de la tecnología con la que se cuenta para poder extraer el mayor porcentaje de los hidrocarburos. Es por ello que se han desarrollado numerosos métodos o técnicas de recuperación mejorada, que han sido apoyadas por los cambios tecnológicos ocurridos a lo largo de los últimos 80 años.

Después de la recuperación primaria y secundaria, el yacimiento contiene aun entre 60-80% del crudo originalmente en sitio. Esto se debe a que la eficiencia de los métodos de recuperación primaria y secundaria está limitada por diversos factores, uno de ellos la escala de los poros, donde el crudo alcanza una saturación residual suficientemente baja para encontrarse en forma de glóbulos discontinuos, atrapados por las fuerzas capilares. A través de distintos ensayos se ha determinado que al inyectar surfactantes formulados adecuadamente se podría reducir la tensión interfacial hasta en cuatro órdenes de magnitud, eliminando prácticamente las fuerzas capilares, permitiendo así recuperar mayor cantidad de petróleo, lo que es conocido como recuperación mejorada o terciaria.

Otro factor importante es la escala del yacimiento, debido a que existen ciertas zonas en las cuales el fluido inyectado durante la recuperación secundaria no penetra por la baja permeabilidad de estas zonas, ya que siguen caminos preferenciales o porque la geometría de implantación de los pozos no es favorable.

En el presente trabajo se realizó una descripción mineralógica tanto a nivel petrográfico como en la diferenciación de las arcillas presentes, a través de análisis de Difracción de Rayos X, para estipular los niveles de adsorción del surfactante DBSS tomando en cuenta condiciones de temperatura y pH determinadas en rocas de la Formación Misoa, por constituir dicha formación uno de los yacimientos más importantes de petróleo en la Cuenca del Lago de Maracaibo, considerando el área superficial de las arenas y arcillas, obtenida por fisisorción de nitrógeno, la cual se ve influenciada por el tamaño y morfología de estas partículas evidenciando para cada una de éstas diferentes niveles de adsorción.

2 Marco Teórico

2.1 Zona de estudio

El área de estudio corresponde a dos afloramientos de la Formación Misoa ubicados específicamente en el Sector Agua Viva, Vía Valerita pertenecientes al Estado Trujillo; cuyas coordenadas UTM son: para el Afloramiento 1: N 1059313 y E 02321965, a una altura de:

217 metros y para el Afloramiento 2: N 1059252 y E 0322446, a una altura de 200 metros. Separados a una distancia aproximada de 2 km (ver Fig. 1).

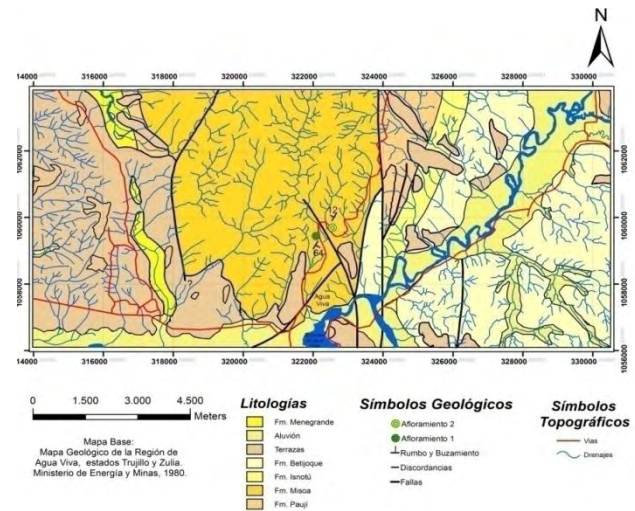


Fig. 1. Ubicación del área de estudio. Mapa Geológico de la Región de Agua Viva, estados Trujillo y Zulia. Ministerio de Energía y Minas 1980. Modificado: Lobo y Rivero 2013.3

3 Procedimiento Experimental

3.1 Metodología

Esta investigación experimental consistió en la realización de diversos métodos aplicados a muestras de rocas de dos afloramientos de la Formación Misoa, ubicados en el sector Agua Viva del Estado Trujillo-Venezuela, de los cuales se recolectaron un total de cuatro (4) muestras para la elaboración de secciones finas y su posterior análisis petrográfico, permitiendo identificar y cuantificar detalladamente las características mineralógicas y texturales más importantes.

Así mismo se recolectaron 2 kg de muestras de rocas, que fueron pulverizadas para hacer ensayos de difracción de rayos X (DRX) y fisisorción de nitrógeno. El primero permitió evaluar la cantidad relativa, tipo y tamaño de grano, y composición mineralógica y el segundo determinar el área superficial de las muestras para la caracterización textural de los sólidos y finalmente medir los niveles de adsorción del surfactante DBSS a través de isotermas de adsorción, aplicando las técnicas propuestas por Avendaño J, y col. (2009), en el Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP), ubicado en la Universidad de Los Andes.

4 Discusión y Resultados

4.1 Análisis y clasificación petrográfica

Se analizaron cuatro secciones finas, dos para cada afloramiento estudiado, superior e inferior respectivamente (Tabla 1).

Tabla 1: Identificación y ubicación de las muestras analizadas

Identificación de la muestra	Ubicación
1 Superior	Tope del afloramiento 1
1 Inferior	Base del afloramiento 1
2 Superior	Tope del afloramiento 2
2 Inferior	Base del afloramiento 2

Muestra 1 Superior (Fig. 2 Fotografía 1A.), se trata de una arenisca de grano medio y presenta un escogimiento bueno a medio, una redondez sub-angular a sub-redondeado, esfericidad baja a media y un contenido de matriz de 10%, lo que indica que se trata de una roca con una baja madurez textural. Debido a la abundancia de cuarzo, minerales pesados y el bajo contenido de feldespato que en su mayoría se observa alterado por efectos de la disolución, se puede decir que la roca tiene una alta madurez mineralógica. La compactación de la roca es media, se observa tritramiento de granos y el tipo de cemento dominante es producto de las arcillas y el sobrecrecimiento de cuarzo. Los contactos entre los granos son en su mayoría longitudinales.

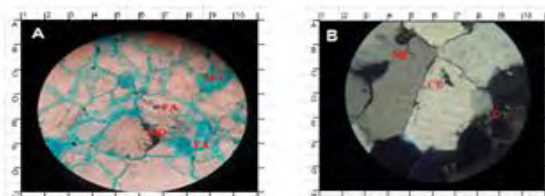
Muestra 1 Inferior, (Fig. 2 Fotografía 1B.) en este caso se tiene básicamente una arena de grano fino, de escogimiento bueno, los granos presentan una morfología sub-redondeada a sub-angular, contactos esencialmente longitudinales y concavo-convexos y esfericidad media, con un 10% de matriz aproximadamente, indicando de esta forma la baja madurez textural que presenta.

Muestra 2 Superior, (Fig. 2 Fotografía 2A.) en esta muestra se observa una arena de granulometría en promedio fina, con la presencia principalmente de granos de cuarzo, algunos minerales pesados como el circón, presentado contactos longitudinales y concavo-convexos, se logra apreciar también, que algunos granos se encuentran deformados, lo cual permite inferir acerca de la deformación que ha sufrido la misma debido a los probables esfuerzos tectónicos actuantes en el área de estudio. En esta sección se logró determinar la baja madurez textural de la misma debido a que presenta un porcentaje de aproximadamente 10% de matriz arcillosa y detritica. La morfología de los granos de cuarzo básicamente es de sub-redondeada a sub-angulara debido a que la erosión sufrida por la roca durante su transporte no es tan pronunciada reflejando su madurez mineralógica.

camente es de sub-redondeada a sub-angulara debido a que la erosión sufrida por la roca durante su transporte no es tan pronunciada reflejando su madurez mineralógica.

Muestra 2 Inferior, (Fig. 2 Fotografía 2B.) representa a una arenisca de grano fino y presenta un escogimiento: medio, una redondez: sub-redondeado a redondeado, esfericidad: media a baja y un contenido de matriz considerable (12%), lo que indica que se trata de una roca con una baja madurez textural. Debido a la abundancia de cuarzo, minerales pesados y el bajo contenido de feldespato que en su mayoría se observa alterado como consecuencia de la alta porosidad secundaria (por disolución), se puede decir que la roca tiene una alta madurez mineralógica. Se puede observar que la roca exhibe una alta compactación presentando contactos cóncavo/convexos y en algunos granos deformación producto de la carga litostática que yace sobre ella y que puede provocar la pérdida o reducción de los espacios vacíos u ocupados por fluidos lo que también se ve afectado por la cementación generada por sustancias químicas, existentes en las soluciones intersticiales, entre el más común esta el cemento de minerales de arcilla y el sobrecrecimiento de cuarzo

Fotomicrografías 1



Fotomicrografías 2

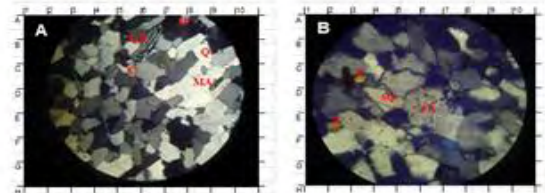


Fig. 2. Análisis petrográfico: Fotografía 1A. Arenisca de grano medio perteneciente al afloramiento 1 Superior (N//,40x): Se observan granos de feldespatos alterados a minerales de arcilla (FA), presenta alta porosidad (teñida de color azul), Minerales opacos (MO) y matriz arcillosa (MA). Fotografía 1B. Arenisca de grano fino perteneciente al afloramiento 1 inferior (NX, 40x): se aprecia el contacto longitudinal entre los granos (CL), así como cemento arcilloso que rodea los mismos (SQ). Se puede notar también el sobrecrecimiento de los minerales de cuarzo (SQ). Fotografía 2A. Arenisca de grano fino perteneciente al afloramiento 2 Superior (NX, 10x): se puede observar la existencia predominante de minerales de cuarzo (Q), mica muscovita (M) en menor proporción, cemento (C) y matriz arcillosa (MA), además en la parte superior se puede notar un grano deformado que evidencia deformación ductil. Fotografía 2B. Arenisca de grano medio perteneciente al afloramiento 2 inferior (NX, 40x): se aprecia ortosa alterada a cemento de minerales de arcilla (FA), presencia de zircón (Z) y sobrecrecimiento de cuarzo (SQ).

A partir de lo observado en el análisis petrográfico de las muestras, el tipo de roca de acuerdo a sus características es clástica y pertenece al grupo de las areniscas. Para clasificar el tipo de arenisca de la Formación Misoa se trabajó con la propuesta por Folk (1974) y se obtuvo una sublitarenita.

La sublitarenita se caracteriza por presentar fragmentos de roca (FR) entre 4.5% y 25% en mayor proporción que feldespatos (F) entre 0% y 10.5% enriquecidas de cuarzo (Q), con valores de este mineral comprendido entre 75% y 95% tomando en cuenta una matriz menor al 15%. Véase figura 3.

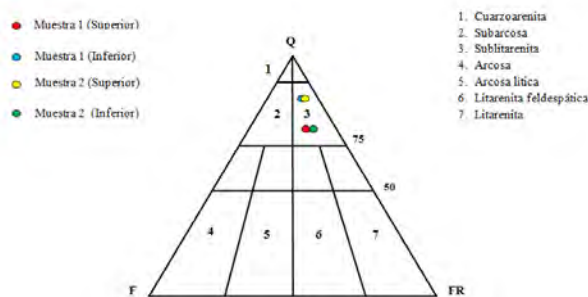


Fig. 3. Triángulo de Clasificación de arenitas de menos del 15% de matriz según Folk (1974). Modificado de: Antonio Castro Dorado, Petrografía Básica, (1989), Madrid. Fuente: Lobo y Rivero (2013).

4.2 Difracción de Rayos X:

A partir del análisis de DRXP (Difracción de rayos x en muestra policristalina) de la muestra bulk: M-VA2, se identificaron las fases cristalinas; Cuarzo y Caolinita; así como también los minerales arcillosos, resultando la presencia de Montmorillonita e illita como se muestra en la tabla 2.

Los datos obtenidos corroboran la información adquirida en el análisis petrográfico, ya que los valores de cuarzo presentes en las muestras son predominantes y los minerales de arcilla determinados a partir de la DRXP son interpretados como parte de la matriz y cemento arcilloso observados en el análisis petrográfico.

Tabla 2: Semicuantificación de los minerales arcillosos para la muestra M-VA2. Fuente: RAMOS, M.A; ATENCIO, R. Informe: Análisis semicuantitativo por DRXP de minerales arcillosos a una muestra de arenisca. Fundación Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas,

Mineral arcilloso	Porcentaje en peso (%) M-va2
Cuarzo	68.08
Illita	1.99
Caolinita	7.69
Montmorillonita	29.65

Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales. 2013.

4.3 Fisisorción de nitrógeno

El análisis de fisisorción de nitrógeno arrojó un valor de área superficial de $1 \text{ m}^2/\text{gr}$ lo que indica que las partículas predominantes de la muestra son partículas de arena. Esto se debe a que la superficie específica de una roca depende de factores como la morfología y el tamaño de las partículas. En el caso de las arenas que presentan un tamaño de partículas mayores al de las arcillas y una morfología esférica en general, el área superficial tiende a ser menor. Este resultado permite verificar el contenido mineralógico cuantificado tanto en los análisis petrográficos como en la Difracción de Rayos X.

4.4 Isotermas de adsorción

Las Isotermas de adsorción indican la relación entre la cantidad adsorbida del surfactante DBSS en muestras de roca de la Formación Misoa y la concentración de la disolución en el equilibrio.

En las curvas de isotermas obtenidas para pH=2 y pH=4 respectivamente (Véase Fig. 4 y 5), se formaron monocapas de surfactante adsorbido. En el caso de pH=4 se observan 3 puntos erráticos (negativos), además existe desviación estándar (Desvest) grande en dos puntos de los cuales uno de ellos corresponde a su vez a un punto errático. Esta alta desviación estándar indica errores de medición, que pudieron haberse originado por sólidos suspendidos al momento de realizar las mediciones de Uv y que podría estar relacionado con interferencias ocasionadas por el contenido mineralógico de las arcillas como montmorillonita (arcillas expansivas) observadas petrográficamente y corroboradas en análisis de difracción de rayos X y como consecuencia de que las cargas negativas de la superficie repelen al surfactante aniónico.

En el caso del pH=2 se obtuvo una desviación estándar representativa en un solo valor de absorbancia promedio.

Para efectos de comparación entre concentraciones finales de cada pH aparentemente se adsorbió menos surfactante con pH=2, pero no es posible realizar una comparación puntual debido a los valores erráticos obtenidos. Cabe destacar que las mediciones de Uv se hicieron por triplicado para evitar errores, por lo cual dichos valores erráticos o ilógicos son atribuidos a lo anteriormente expuesto. Lo que implica gran controversia para concluir con que pH se pierde menos surfactante en la roca para efectos de una máxima recuperación de Petróleo.

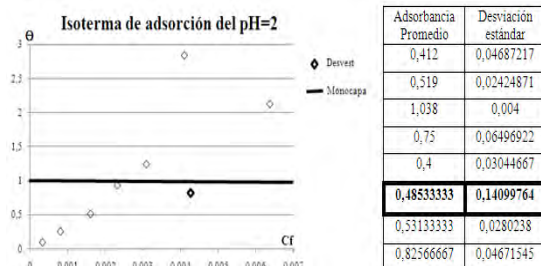


Fig. 4 Isoterma de adsorción obtenida con pH=2 y desviación estándar (Desvest) de la Absorbancia promedio. Fuente: Lobo y Rivero (2013).

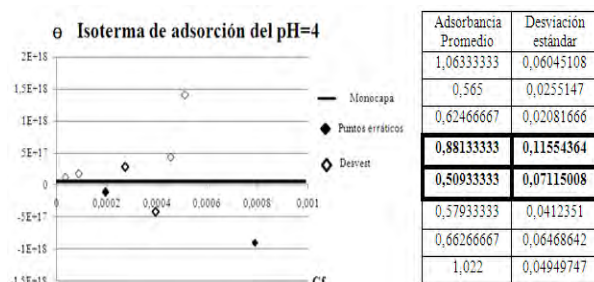


Fig. 5 Isoterma de adsorción obtenida con pH=4 y desviación estándar (Desvest) de la Absorbancia promedio. Fuente: Lobo y Rivero (2013)

5 Conclusiones

Geológicamente se caracterizaron dos afloramientos de la Formación Misoa.

Se determinó a través del análisis petrográfico de la Formación Misoa que el tipo de roca de acuerdo a sus características es clástica, perteneciente al grupo de las areniscas y según la clasificación de Folk (1974) se trata de una Sublitarenita.

A través de la difracción de Rayos X se determinó la presencia de cuarzo con un 68.08 % y arcillas tales como Montmorillonita (29.65%), Caolinita (7.69%) e Illita (1.99%). Estos porcentajes corroboran la información adquirida en el análisis petrográfico, ya que los valores de cuarzo presentes en las muestras son predominantes y las arcillas son las que forman parte de la matriz y cemento arcilloso observado en la petrografía.

A partir del análisis de Fisisorción de nitrógeno se obtuvo un área superficial de 1 m²/gr lo que indica que las partículas predominantes de la muestra son partículas de arena, en las cuales tiende a ser menor la adsorción de nitrógeno, en relación a las de arcilla, permitiendo verificar el contenido mineralógico cuantificado tanto en los análisis petrográficos como en la Difracción de Rayos X.

En las isotermas de adsorción obtenidas para pH=2 y pH=4, el comportamiento de la adsorción fue hasta un nivel de cobertura de monocapa por fisisorción. En el caso de pH=4 se observaron 3 puntos erráticos o ilógicos y una alta desviación estándar, que pudo haberse originado por sólidos suspendidos al momento de realizar las mediciones de Uv, lo cual podría estar relacionado con el contenido mineralógico de las arcillas como

montmorillonita (arcillas expansivas) observadas petrográficamente y corroboradas en análisis de difracción de rayos X y como consecuencia de que las cargas negativas de la superficie repelen al surfactante aniónico (DBSS). Para el pH=2 se obtuvo solo un valor de desviación estándar representativo.

A pesar de que las mediciones de Uv fueron realizadas por triplicado, no se logró establecer comparación entre las concentraciones finales para cada pH debido a los valores erráticos arrojados por las mediciones de Uv. Lo que implica gran controversia para concluir con que pH se pierde menos surfactante en la roca para efectos de una máxima recuperación de Petróleo

Referencias

- Avendaño J, Celis MT, 2009, Adsorción de surfactante, Adsorción de surfactantes sobre arena en función de la carga superficial del sustrato y la longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante, Revista Ciencia e Ingeniería. Mérida, Venezuela. Vol. 30, Nro. 1, pp. 15-22.
- Avendaño J, Mercado R, 2013, Cuaderno FIRP. Adsorción de surfactantes en sustratos sólidos, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Salager JL, 1991, Cuaderno FIRPS350-A. Versión #1. Uso de los surfactantes en la industria petrolera, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Salager, J. L., 2005, cuaderno FIRPS357-C. Versión #2. Recuperación Mejorada del Petróleo (Método ASP), Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Torres R, 2012, Trabajo especial de grado para optar al título de Ingeniero Geólogo. Propuesta metodológica a través de un análisis documental para factibilidad geológica de inyección de surfactantes y polímeros en el miembro Lagunillas inferior, Formación Lagunillas, para la recuperación mejorada de petróleo, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, Facultad de ingeniería, Escuela de ingeniería geológica.

Lobo, Albany: Ingeniero Geologo, docente adscrito a el Departamento de Geologia General de la Universidad de los Andes en el area de Geologia del Petroleo. Correo electrónico: albanylobo@ula.ve.

Rivero, Maria: Ingeniero Geologo, docente adscrito a el Departamento de Geologia General de la Universidad de los Andes en el area de Sedimentologia- Estratigrafia.

Mousalli, Victoria: Ingeniero Geologo, Mcs. Exploracion y produccion de hidrocarburos, docente adscrito a el Departamento de Geologia General de la Universidad de los Andes en el area de Geologia del Petroleo. Correo electrónico: mvictoria@ula.ve.

Capítulo 17

Caracterización de los parámetros fisicoquímicos y biológicos en la quebrada la Coromoto, municipio Santos Marquina del estado Mérida

Rondón, Ivana

Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, 5101.

Mérida - Venezuela

ivanarondon@ula.ve

Resumen

En el Municipio Santos Marquina del Estado Mérida, se han evidenciado problemas en cuanto a la calidad del agua que pudiese ser empleada para el abastecimiento de la población, debido a agentes contaminantes, constituyéndose éste como uno de los principales problemas ambientales de esta entidad. Consecuentemente, surge la necesidad de hallar un curso de agua, cuya calidad sea adecuada para consumo humano al caracterizar sus parámetros fisicoquímicos y biológicos y compararlos con las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos. Se realizó la caracterización de este curso de agua, tipificándola según la norma mencionada al mismo tiempo que se establecieron intervalos de confianza para cada uno de los parámetros analizados y se hallaron regresiones a fin de definir relaciones entre ellos.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

El agua es el elemento más común en la Tierra, únicamente 2,53% del total es agua dulce y el resto es agua salada. Alrededor de las dos terceras partes del agua dulce se encuentran estancadas en glaciares y en forma de nieves perpetuas. A la cantidad de agua dulce existente en lagos, ríos y acuíferos se agregan los 8.000 kilómetros cúbicos (km³) almacenados en embalses. Los recursos hídricos son renovables, con grandes diferencias de disponibilidad y amplias variaciones de precipitación estacional y anual en diferentes partes del mundo, al mismo tiempo es uno de los elementos más vulnerables a la contaminación. Actualmente existen diversos factores que alteran la calidad del agua, que van desde los contaminantes generados por la misma naturaleza, hasta los generados por el hombre, como efluentes domésticos, agrícolas, industriales, incremento del arrastre de sedimentos productos de la erosión, lluvia ácida, entre otros. Esta contaminación reduce sustancialmente las fuentes de agua que se pueden emplear para consumo humano, riego y uso industrial principalmente, lo cual tiene como consecuencia la escasez de este recurso a medida que aumentan las poblaciones a nivel local y mundial, lo cual se refleja en el Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo en el año 2003.

En el Municipio Santos Marquina del Estado Mérida, pueden evidenciarse problemas en cuanto a la calidad del agua que potencialmente podría ser empleada para el suministro de la población. De acuerdo con CORPOANDES, 2010, un grave problema ambiental es la “Contaminación de las Cuencas y Micro cuencas debido a: disposición de aguas servidas, el uso de agroquímicos, abonos orgánicos (gallinazo) y la descarga de lubricantes de los talleres mecánicos. La deforestación como consecuencia de la ampliación de la frontera agrícola. La contaminación de suelos por el uso indiscriminado de agroquímicos, la contaminación del aire como consecuencia de polvo y gases emanados de las empresas procesadoras de minerales no metálicos”.

Según el estudio realizado por Coronado Richard *et al.* (2009), “En vista de la importancia de las fuentes de agua y su impacto ecológico y social, se decidió hacer un diagnóstico de problemas de salud relacionados con el agua de consumo en la Población de Los Llanitos de Tabay, Sector Vista Alegre, del Estado Mérida, Venezuela, con la finalidad de establecer si existe relación entre problemas de salud presentados por los habitantes de dicha comunidad y el recurso agua de consumo. El estudio se realizó mediante la aplicación de encuestas relacionadas con los tópicos antes mencionados al 50% de la población del sector de estudio... De acuerdo con las encuestas realizadas, los habitantes reportan la existencia de problemas de salud pública relacionados con el agua de consumo, siendo los más importantes: amibiasis, diarreas, y parasitosis. En segundo lugar, de acuerdo a los datos de morbilidad aportados por el Ambulatorio Urbano II de Tabay, las enfermedades reportadas por la comu-

nidad representan serios problemas de salud pública relacionados con la calidad de agua de consumo. Por último, de acuerdo a los habitantes del sector en estudio, los problemas relacionados con el agua podrían solucionarse implementando planes de tratamiento de aguas y con una mayor participación de los organismos encargados.”

Ante esta innegable realidad se decidió plantear el presente trabajo de investigación, en los cursos de agua que conforman la sub cuenca de La Mucuy Alta, en el Municipio Santo Marquina del Estado Mérida Venezuela, cuyo objeto fue la obtención de data durante un año de ciertos parámetros fisicoquímicos y biológicos contemplados en las Normas para Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos, publicada en Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5021, para establecer el comportamiento de dichos parámetros y las relaciones entre los mismos, con la finalidad clasificar el agua en uso determinado. Pudiendo catalogarse alguno de estos cursos de agua como una posible fuente de agua para potabilización y suministro para las comunidades del Municipio Santos Marquina, a fin de garantizar un caudal seguro y de calidad para el consumo de la colectividad.

2 Metodología Experimental

Para llevar a cabo este trabajo se empleó una metodología experimental, que comprendió: ubicación de un primer punto de muestreo, recolección de muestras y ensayos de laboratorio, selección de tres nuevos puntos temporales de muestreo, recolección y ensayos de laboratorio de las muestras correspondientes a los puntos de muestreo N° 2, 3 y 4, selección del punto definitivo de muestreo (N° 5), recolección y ensayos de laboratorio de las muestras correspondientes al punto de muestreo N°5. Los parámetros fisicoquímicos y biológicos seleccionados conforme las Normas para Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos y criterios propios fueron: Color, pH, Turbidez, Alcalinidad, Dureza, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y Número Más Probable (NMP).

Para la realización de los ensayos se empleó la metodología estándar y los resultados experimentales fueron registrados en planillas.

Una vez obtenidos los resultados de los análisis de laboratorio, se seleccionaron los estudios estadísticos a realizar, los cuales fueron de regresión lineal simple, múltiple e intervalos de confianza, para determinar si existía o no una relación entre los parámetros cuantificados en el estudio.

3 Resultados y Discusión

Punto de Muestreo N° 1:

La elección del sitio de muestreo se hizo mediante visita de campo a la Quebrada La Mucuy. En la Tabla 1 presentada a continuación se describe la ubicación del mismo.

Tabla 1 Ubicación del Punto de Muestreo N° 1

Curso de Agua	Quebrada La Mucuy
Cota	1782 m.s.n.m.
Latitud	8.621
Longitud	-71.065

La recolección de muestras se realizó cada quince días, en el período de tiempo comprendido entre los meses de Mayo y Julio de 2011, obteniéndose seis muestras en total. Los parámetros fisicoquímicos y la DBO, se ensayaron para cada una de las muestras tomadas, mientras que el parámetro biológico NMP se determinó para tres de las seis muestras, es decir, con una frecuencia de una vez al mes. Los resultados obtenidos de los análisis se pueden observar en la Tabla 2.

Tabla 2 Resumen del Punto de Muestreo N° 1

Parámetro	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Medio	Normas para la Clasificación
Color Real	5	10	5.83	Menor de 50 U Pt-Co
pH	5.8	6.15	5.99	6-8.5
Turbidez	1	34	12.08	Menor de 25 UTN
Alcalinidad	2	5	3.83	50-200 mg/L CaCO ₃
Dureza	54.74	159.46	92.03	<500 mg/L CaCO ₃
DBO	18.85	109.75	71.7	1.0-4.0 mg/L
NMP	590	6900	4097.50	< 2000 NMP/100 MI

Al comparar los resultados presentados en la tabla con las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos, la quebrada La Mucuy a una cota de 1782 m.s.n.m., se clasificó como agua Sub-Tipo 2B, apta para riego y usos pecuarios.

Debido a que los resultados obtenidos en el punto de Muestro 1, no permitieron catalogar el agua como apta para potabilización, se hizo una nueva visita de campo más detallada, donde se seleccionaron tres puntos de muestreo, cuyas ubicaciones se especifican seguidamente en la tabla 3.

Tabla 3 Ubicación de los Puntos de Muestreo N° 2,3 y 4.

	Punto de Muestreo N° 2	Punto de Muestreo N° 3	Punto de Muestreo N° 4
Curso de Agua	Quebrada La Mucuy	Quebrada La Coromoto	Quebrada Filo El Oro
Cota	1965 m.s.n.m.	2063 m.s.n.m.	2104 m.s.n.m.
Latitud	8.625	8.625	8.629
Longitud	-70.844	-71.050	-71.044

La recolección de muestras y los análisis fisicoquímicos de laboratorio se realizaron en forma simultánea en los tres puntos, con el fin de elegir el curso de agua que presentara la mejor calidad para continuar el muestreo durante un año. A continuación se presentan los resultados obtenidos en la Tabla 4.

Tabla 4 Resumen de los Puntos de Muestreo N° 2,3 y 4

Punto de Muestreo N° 2				
Parámetro	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Medio	Normas para la Clasificación
Color Real	5	5	5	Menor de 50 U Pt-Co
pH	6.5	6.77	6.67	6-8.5
Turbidez	1	2	1.5	Menor de 25 UTN
Alcalinidad	2	6	4.5	50-200 mg/l CaCO ₃
Dureza	45.98	57.47	39.43	<500 mg/L CaCO ₃
DBO	8.95	67.82	28.46	1.0-4.0 mg/L
Punto de Muestreo N° 3				
Parámetro	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Medio	Normas para la Clasificación
Color Real	5	5	5	Menor de 50 U Pt-Co
pH	5.87	6.43	6.11	6-8.5
Turbidez	1	2.25	1.44	Menor de 25 UTN
Alcalinidad	2	4	3.5	50-200 mg/l CaCO ₃
Dureza	25.86	35.6	31.89	<500 mg/l CaCO ₃
DBO	8.18	13.22	9.96	1.0-4.0 mg/L
Punto de Muestreo N° 4				
Parámetro	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Medio	Normas para la Clasificación
Color Real	5	5	5	Menor de 50 U Pt-Co
pH	5.65	6.34	6	6-8.5
Turbidez	1.25	2.5	1.88	Menor de 25 UTN
Alcalinidad	2	6	4	50-200 mg/l CaCO ₃
Dureza	0	31.26	15.22	<500 mg/l CaCO ₃
DBO	15.34	35.86	27.9	1.0-4.0 mg/L

Con los resultados obtenidos en los puntos de Muestro N° 2, 3 y 4, se puede afirmar lo siguiente: para los parámetros fisicoquímicos, los tres cursos de agua, en sus respectivos puntos de muestreo, presentan valores similares. El parámetro que muestra una mayor diferencia es la DBO, el cual es un indicador de contaminación por excelencia a nivel mundial, por esto fue el parámetro decisivo para elegir el curso de agua más idóneo para realizar el muestreo, cuya duración sería de un año. En consecuencia, se seleccionó el curso de agua denominado quebrada La Coromoto donde estaba ubicado el punto de muestro N° 3, ya que presentaba las menores cifras de DBO y al mismo tiempo era la fuente de abastecimiento de la comunidad de la Mucuy Alta.

El Punto de Muestreo N° 5 en la Quebrada Coromoto se encontró a una cota de 2095 m.s.n.m., donde se realizó el muestreo durante los meses de Octubre de 2011 a Septiembre de 2012, los parámetros analizados fueron: color aparente, color real, pH inicial y final, turbidez, alcalinidad, dureza, calcio, magnesio, DBO y NMP cuyos resultados se presentan a continuación.

Punto de Muestro N° 5:

Tabla 5 Ubicación del Punto de Muestreo N° 5

Curso de Agua	Quebrada La Coromoto
Cota	2095 m.s.n.m
Latitud	8.626
Longitud	-71.047

Color Real

El color en las aguas naturales se debe principalmente a partículas coloidales con carga negativa. Estas partículas pueden ser materia orgánica coloreada relacionada con el humus del suelo, el hierro y otros metales, para obtenerlo se hace necesario separar las partículas suspendidas mediante la centrifugación. En la Figura 1, se observan valores constantes de 5 unidades (Pt-Co). A simple vista se aprecian dos valores extremos, de 10 unidades Pt-Co, uno correspondiente a Diciembre, que se corresponde con el máximo registro de turbidez, 4.75 UTN y el otro correspondiente con un valor de turbidez de 2 UTN, que supera la media de la turbidez para este punto de muestreo, esto indica que existía una presencia anormal de sólidos coloidales, los cuales aumentaron considerablemente el color del agua.

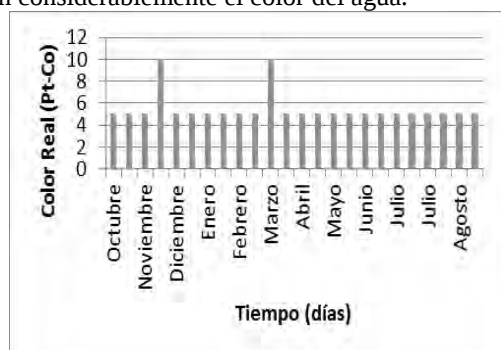


Fig. 1 Color Real del Punto de Muestreo N° 5

En general los bajos valores de coloración en el agua se deben a factores como una baja presencia de sólidos en las muestras y turbideces bajas, para este punto de muestreo oscilaron en un rango de 0.7 a 4.75 UTN, lo cual implica que al realizar el proceso de centrifugado no se produce una diferencia importante de los valores obtenidos en las muestras. Los valores extremos observados en el gráfico se debieron a precipitaciones que generaron un aumento de caudal, a pesar de ser época de sequía, lo cual indicó un aumento de los sólidos suspendidos y disueltos.

En la Tabla 6 se hace una comparación del valor extremo y el valor medio del color real con el valor deseable según las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos.

Tabla 6 Color Real del Punto de Muestreo N° 5

Color Real (Pt-Co)		
Valor Extremo Muestra	Valor Medio Muestra	Valor Deseable Norma
10	5.43	<50

Por lo tanto, este parámetro resulta aceptable según lo establecido en la norma.

Es una forma de expresar la concentración de iones hidrógeno. Rivas (2003), dice, “El pH de las aguas naturales se encuentran entre 4.3 y 9.0, es decir no hay un pH normal, sino que este varía en función de los suelos a través de los cuales haya circulado el agua”. Se debe controlar el pH del agua que llega al sistema de distribución, a fin de reducir al mínimo la corrosión de las tuberías maestras y domésticas. En la Figura 2, se observan rasgos generales, valores constantes que oscilan entre 6.03 y 7.45. Las pequeñas variaciones que presenta este parámetro se producen a causa de diversos factores, tales como aumento de caudal, transporte de sedimentos, precipitaciones, etc.

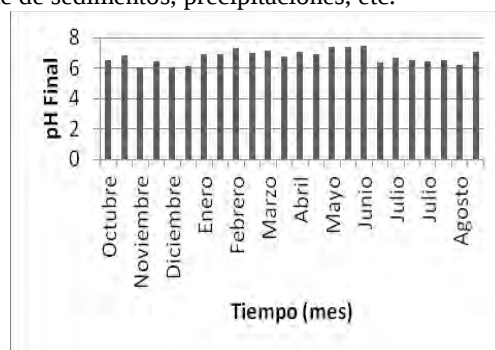


Fig. 2 pH del Punto de Muestreo N° 5

En la Tabla 7, se presentan los valores medio (6.78) y máximo (7.45), registrados del pH, ambos valores se encuentran dentro del rango de las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos, por lo tanto se puede aseverar que este parámetro cumple con lo establecido en la norma.

Tabla 7 pH del Punto de Muestreo N° 5

pH		
Valor Extremo Muestra	Valor Medio Muestra	Valor Deseable Norma
7.45	6.78	6.0-8.5

Turbidez

Aplica a las aguas que contienen materia en suspensión (orgánica o inorgánica) que interfiere con el paso de la luz a través del agua. En la Figura 3 se observan valores bajos de turbidez, con una tendencia aproximadamente constante, lo cual implica una cantidad despreciable de sólidos suspendidos en el agua y se apreciaba al examinar las muestras directamente. Los dos valores extremos en el gráfico, Diciembre, siendo el valor máximo de 4.75 UTN y Agosto con 3.75 UTN, coinciden con un aumento de caudal observado cuando se tomaron las muestras, lo cual produjo un aumento de los sólidos suspendidos en el curso de agua. Este parámetro es importante porque influye en la aceptabilidad del agua para los usuarios, así como en la selección y la eficiencia de los procesos de tratamiento, especialmente en

la eficiencia de la desinfección con cloro puesto que la turbidez, ejerce una demanda de cloro y protege a los microorganismos, además puede estimular el desarrollo de bacterias.

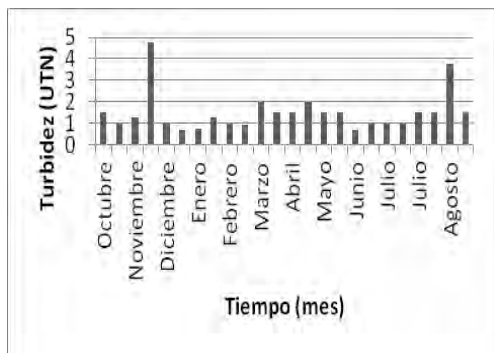


Fig. 3 Turbidez del Punto de Muestreo N° 5

En la Tabla 8 se presentan los valores medio y máximo, en consecuencia, este parámetro cumple con lo señalado en las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos.

Tabla 8 Turbidez del Punto de Muestreo N° 5

Turbidez (UNT)		
Valor Extremo Muestra	Valor Medio Muestra	Valor Deseable Norma
4.75	1.53	<25

Alcalinidad

La alcalinidad del agua es la medida de su capacidad para neutralizar ácidos. En las aguas naturales se debe principalmente a las sales de ácidos débiles, así mismo, los bicarbonatos son los compuestos que más contribuyen a la alcalinidad, puesto que se forman en cantidades considerables por la acción del dióxido de carbono sobre materia básica del suelo. La alcalinidad presentó valores muy bajos a lo largo de todo el año, sin mostrar un comportamiento claramente definido, sus valores oscilan en un rango de 2 mg/L CaCO_3 (valor mínimo) a 28 mg/L CaCO_3 (valor máximo), lo cual se observa en la Figura 4.

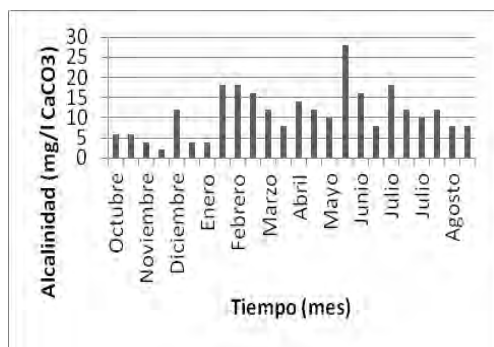


Fig. 4 Alcalinidad del Punto de Muestreo N° 5

El valor medio es de 11.39 mg/L CaCO_3 , pero no es posible efectuar una comparación con las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos. Por tanto se emplearon valores de referencia de Kiely Gerard (1999), donde los valores de alcalinidad para agua potable oscilan entre 50-200 (mg/L CaCO_3), en consecuencia podría decirse que el agua tiene una alcalinidad inferior a la estipulada en el estándar, lo cual puede repercutir en la coagulación química, los químicos usados reaccionan con la alcalinidad formando precipitados insolubles de hidróxidos. Los iones hidrógenos liberados reaccionan con la alcalinidad la cual debe amortiguar el agua para un rango de pH donde es efectivo el coagulante, se requiere un exceso de alcalinidad para que se produzca una coagulación efectiva y completa.

La alcalinidad es un parámetro importante en el control de la corrosión. Es un dato necesario para calcular el índice de saturación de Langelier.

Dureza

La dureza del agua es causada por el calcio y, en menor grado, el magnesio, disueltos en ella. Generalmente se expresa por la cantidad equivalente de carbonato cálcico. La Organización Mundial de la Salud (1998), dice "Según el pH y la alcalinidad, la dureza superior a 200 mg/L puede dar lugar a incrustaciones. Las aguas blandas, con una dureza inferior a unos 100 mg/L, tienen una baja capacidad de amortiguación y pueden resultar más corrosivas para las tuberías."

En la Figura 5, se observan dos valores extremos: uno en Noviembre 2 (con un máximo absoluto de 76.92 mg/L CaCO_3) y otro en Marzo 1, produciéndose los correspondientes mínimos en Enero y Mayo, respectivamente. La tendencia voluble de la dureza indicó variaciones en la disolución de sales presentes en las formaciones geológicas de la zona, a consecuencia del aumento y disminución de la escorrentía directa durante el año.

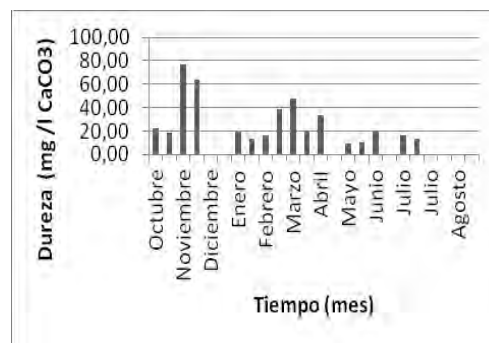


Fig. 5 Dureza del Punto de Muestreo N° 5

En la Tabla 9 se presentan los resultados de dureza en el agua, con un valor promedio de 19.11mg/L CaCO_3 y un máximo de 76.92 mg/L CaCO_3 . Ambos valores se encuen-

tran por debajo de los límites deseables de las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos, por tal motivo este parámetro cumple con lo requerido.

Tabla 9 Dureza del Punto de Muestreo N° 5

Dureza (mg/L CaCO ₃)		
Valor Extremo Muestra	Valor Medio Muestra	Valor Deseable Norma
76.92	19.11	<500

De acuerdo a los resultados experimentales expuestos anteriormente, se puede afirmar que el agua de la Quebrada La Coromoto es poco dura, esto se debe a la composición química de las formaciones geológicas de la zona, compuestas de gneises, cuarzo, feldspatos y pegmatita, que no contienen una proporción importante de Calcio y/o Magnesio y ambos elementos son los principales cationes que generan la dureza total.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)

Sawyer, *et al.* (2001), expresa, “La prueba de la DBO es esencialmente un procedimiento de bioensayo que mide el oxígeno consumido por los organismos vivos (especialmente las bacterias) al utilizar la materia orgánica de un residuo, en condiciones lo más semejante posible a las de la naturaleza”. La medición de la DBO se realizó debido a que este es un indicador por excelencia de contaminación del agua a nivel mundial, de este modo puede detectarse si hay algún tipo de contaminación por materia orgánica.

En la Figura 6, se visualizan tres máximos locales Diciembre (siendo este el valor extremo 85.53 mg/L), Marzo 2 y Julio 2. Estos valores de DBO son más elevados de lo que se estima aceptable para un agua natural considerada como poco intervenida, indicando que hay elevadas cantidades de materia orgánica presentes en el agua. Los meses donde aumentan las actividades turísticas en la zona son Diciembre, Marzo y Agosto, son los meses donde el caudal disminuye por ser época de sequía, la autodepuración del curso de agua disminuye, lo cual se evidencia en los valores máximos presentados, que coinciden cronológicamente con estos meses.

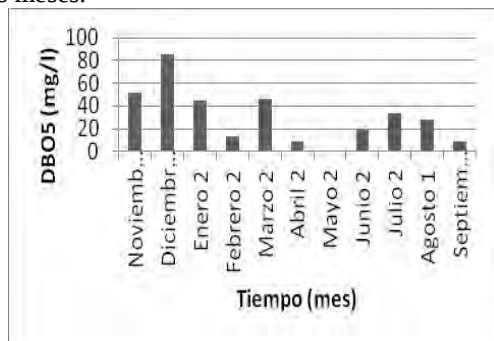


Fig. 6 DBO del Punto de Muestreo N° 5

El valor promedio de la DBO es de 33,83 mg/L y el valor máximo es 85,53 mg/L, pero no es factible establecer una comparación con la Norma para Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos. Por lo tanto se empleó la Tabla 10 con valores de referencia de DBO para aguas naturales.

Tabla 10 Valores Típicos de DBO en aguas naturales (Romero 2001)

Parámetro	FUENTE EXCELENTE Requiere solamente desinfección como tratamiento	FUENTE BUENA Requiere tratamiento usual como filtración y desinfección	FUENTE POBRE Requiere tratamiento especial o adicional y desinfección
DBO mg/L Promedio Mensual	0.75-1.50	1.5-2.5	>2.5
DBO mg/L Máximo Diario o Muestra	1.0-3.0	3.0-4.0	>4.00

En consecuencia se puede afirmar que la DBO no cumple con el estándar, ya que los valores obtenidos en laboratorio son superiores a la referencia empleada.

Número Más Probable (NMP)

La Organización Mundial de la Salud (1998), explica que “Está basado en una evaluación indirecta de la densidad microbiana en la muestra de agua con referencia a los cuadros estadísticos para determinar el número más probable de microorganismos presentes en la muestra original”. El NMP es un parámetro biológico considerado en la norma Sanitaria para la Calidad del Agua Potable y en las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos, por tal razón se realizó la medición de Coliformes Totales y la prueba confirmativa para Coliformes Fecales. Estos últimos revisiten gran importancia, ya que su existencia implica el rechazo de la fuente de agua para consumo humano.

Debido a que la DBO se midió mensualmente, se decidió realizar la medición del NMP también en forma mensual, con el objeto de tener ambos parámetros para las mismas muestras.

Coliformes Totales

En la Figura 7, se observa una tendencia creciente de Noviembre 1 a Diciembre 1, produciéndose en esta última el valor máximo del NMP Coliformes Totales (280 NMP/100 mL), para luego exhibir una disminución de la tendencia observada hasta estabilizarse en valores casi constantes. El valor mínimo registrado es de 40 NMP/ 100mL en las muestras de Febrero 2, Abril 2, Mayo 2, Junio 2, Agosto 1 y Septiembre 1. Es importante hacer notar que existe cierta similitud en la tendencia del NMP y de la DBO, lo cual implicaría una relación.

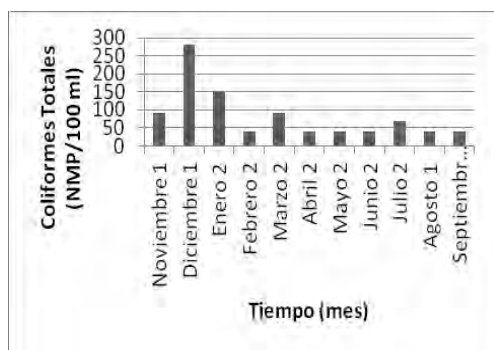


Fig. 7 Coliformes Totales del Punto de Muestreo N° 5

El comportamiento del NMP en el agua recolectada en el punto de Muestreo N° 5, se observa en la Tabla 11, con un valor medio de 83.64 NMP/100 mL y un valor máximo registrado de 280 NMP/100 mL, ambos valores son inferiores al límite lo especificado por las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos para las aguas Sub Tipo 1A.

Tabla 11 NMP del Punto de Muestreo N° 5

NMP (NMP /100 mL)			
Valor Extremo	Valor Medio	Sub Tipo	Límite
280	83.64	1A	≤ 2000
		1B	≤ 10000

Coliformes Fecales

La realización de la prueba confirmativa para Coliformes Fecales, permitió determinar la presencia de *E. coli*, bacteria que no debe estar presente en las aguas para potabilización y consumo humano de acuerdo con las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos.

Los Coliformes fecales exhibieron una tendencia decreciente, que se puede observar en la Figura 8. Decece desde Noviembre 1 (valor máximo 90/100 mL), Diciembre (70 Coliformes fecales/100 mL), Julio (40 Coliformes fecales/100 mL) y Agosto (40 Coliformes fecales/100 mL). Estos máximos coinciden con los meses de mayor turismo en la zona.

Además, se observa que existe una cierta similitud entre la tendencia de los Coliformes Fecales, NMP de Coliformes Totales y la DBO.

La presencia tanto de valores elevados de microorganismos como de materia orgánica, coinciden con la época de sequía y mayor turismo en la zona, al disminuir el caudal la autodepuración del curso de agua disminuye, ocurriendo el incremento de estos valores, como se había mencionado anteriormente.

En la Tabla 12 se presenta el comportamiento de los Coliformes Fecales, con un valor medio de 42.73 Coliformes Fecales/100 ml y un máximo registrado de 90 Colifor-

mes Fecales/100 ml. De acuerdo con lo especificado por las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos y en la Norma Sanitaria de Calidad del Agua Potable, no debe existir presencia de *E. coli* en aguas para consumo humano.

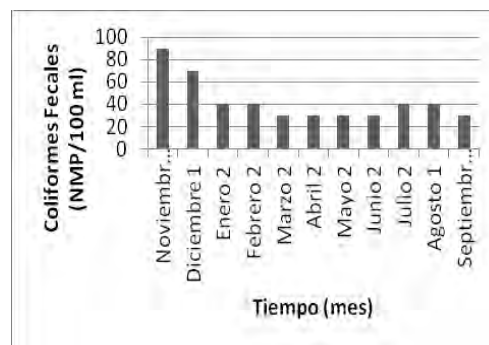


Fig. 8 Coliformes Fecales del Punto de Muestreo N° 5

Tabla 12. Coliformes Fecales Punto de Muestreo N° 5

Coliformes Fecales (/100 ml)		
Valor Extremo Muestra	Valor Medio Muestra	Norma
90	42.73	No existencia

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, este curso de agua (cota 2095 m.s.n.m.) se clasificaría como Sub-Tipo2B, apta para el uso pecuario y el riego de cultivos no destinados al consumo humano, conforme las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos.

Resultados de Estudios Estadísticos del Punto de Muestreo N° 5

Para realizar la evaluación estadística de las características del agua se utilizó la información obtenida en el punto de muestreo N° 5.

Regresión Lineal Simple

Según Montgomery et al, (2000) Afirman que “Es una técnica estadística para el modelado y la investigación de la relación entre dos o más variables”. Con base en esto, se establecieron las siguientes regresiones lineales simples: DBO vs NMP, DBO vs Color Real y pH vs Color Real. Sin embargo la única regresión que arrojó un grado de confiabilidad alto fue la de DBO vs NMP y sus resultados se presentan a continuación.

DBO vs NMP

Se intentó establecer una relación entre la DBO y el NMP mediante el uso de una regresión lineal simple, para esto se

programó una hoja de cálculo en el programa Microsoft Excel, con el objeto de calcular de una manera más rápida.

El NMP fue renombrado como la variable independiente X y la DBO como la variable dependiente Y.

Al realizar el análisis estadístico se obtuvo la siguiente ecuación:

$$DBO = 8.51 + 0.29NMP$$

(1)

El coeficiente de determinación R^2 , tomó un valor de 0.83.

Se planteó una prueba de hipótesis, donde la hipótesis nula fue

$$H_0: \beta_1 = 0 \quad (2)$$

Y la hipótesis alterna:

$$H_1: \beta_1 \neq 0 \quad (3)$$

Al realizar los cálculos correspondientes, se obtuvo que:

$$T_o > t_{\frac{\alpha}{2}, n-2} \quad (4)$$

$$6.24 > 2.75 \quad (5)$$

Esto significa que se rechaza la hipótesis nula, dicho de otra forma, que se aceptó la hipótesis alterna, indicando que existe una relación lineal entre NMP y DBO para este punto de muestreo en particular. La ecuación obtenida del análisis tiene un grado de confiabilidad aceptable puesto que, el coeficiente de determinación R^2 , tomó un valor de 0.83, muy cercano a la unidad.

En cuanto a las demás regresiones lineales simples formuladas se obtuvieron los siguientes resultados:

DBO vs Color Real: Arrojó un coeficiente de determinación de 0.56, indicando que la regresión no es particularmente buena pero sí existe una relación lineal entre ambos parámetros.

pH vs Color Real: resultó una relación no confiable debido a que el coeficiente de determinación era prácticamente nulo o que presenta una relación no lineal.

Regresión Lineal Múltiple

En las situaciones donde se tiene más de una variable de regresión, se emplea un modelo de regresión, que contiene más de un regresor, recibe el nombre de modelo de regresión múltiple.

Se establecieron las siguientes regresiones lineales múltiples:

DBO, Turbidez y Color.

DBO vs Turbidez y Color Real

Se intentó establecer una relación entre la DBO, la turbidez y el color real, mediante el uso de una regresión lineal múltiple, para realizar los cálculos de una forma eficiente se empleó una hoja de cálculo del programa Microsoft Excel.

La turbidez y el color real fueron elegidos como las variables independientes X1 y X2, respectivamente y la DBO como la variable dependiente Y.

Al realizar el análisis estadístico se obtuvo la siguiente ecuación

$$DBO = -42.90 - 4.50Turbidez + 14.80CR \quad (6)$$

El coeficiente de determinación R^2 , tomó un valor de 0.56.

Se planteó una prueba de hipótesis, donde la hipótesis nula fue

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = 0 \quad (7)$$

Y la hipótesis alterna es

$$H_1: \beta_j \neq 0 \text{ al menos para una } j \quad (8)$$

Al realizar los cálculos correspondientes, se obtuvo que:

$$F_o > f_{\alpha; k, n-p} \quad (9)$$

$$5.14 > 4.46 \quad (10)$$

Esto significa que se rechaza la hipótesis nula, indicando que existe una relación entre las variables. Sin embargo, el valor del coeficiente de determinación (0.56) no es alto indicando que la ecuación obtenida no es particularmente confiable. Esto puede deberse a que la escala de medición de color es poco precisa, ya que va de cinco en cinco unidades Pt-Co, si pudiese determinarse el color con una mayor precisión, se podría obtener una mejor correlación para, pH vs Color Real y para DBO, Turbidez y Color.

Intervalo de Confianza para la Media con Varianza Desconocida

Se determinó el intervalo de confianza con un 95%, para los parámetros en estudio: color real, pH, turbidez, alcalinidad, dureza, DBO, NMP. A continuación, en la tabla 12 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 13. Resultados Intervalos de Confianza Punto de Muestreo N° 5

Parámetro	Intervalo de Confianza para la Media	
	Límite inferior	Límite Superior
Color Real	4.73	6.14
pH	6.58	6.99
Turbidez	0.99	1.81
Alcalinidad	8.51	14.28
Dureza	8.92	29.30
DBO	15.75	51.90
NMP	28.30	138.98
Coliformes Fecales	28.10	57.35

Según los resultados obtenidos en la tabla anterior se puede establecer que existe el 95% de probabilidad de que el valor verdadero de cada parámetro se encuentre en el rango especificado. Los parámetros color real, pH y turbidez, poseen valores comprendidos en rangos muy estrechos y su variación es mínima, por ende sus valores son casi constantes; mientras que para la alcalinidad y la dureza los rangos de variación son mayores que en los casos antes mencionados, por lo que los valores de estos parámetros poseen variaciones apreciables. Finalmente para la DBO, NMP y Coliformes Fecales los rangos son amplios y por tanto podría afirmarse que los valores de estos parámetros presentan una variación muy alta.

4 Conclusiones

Al analizar los parámetros, color real, pH, turbidez, alcalinidad, dureza, DBO y NMP, de seis muestras recolectadas durante los meses de Mayo a Julio del 2011, en el punto de muestreo N° 1, ubicado en la Quebrada La Mucuy en la cota (1782 m.s.n.m.), se clasificó el agua de este curso, conforme las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos, como Sub-Tipo 2B, apta para usos pecuarios y riego de cultivos no destinados al consumo humano.

Tras estudiar los parámetros de color real, pH, turbidez, alcalinidad, dureza y DBO, en el punto de muestreo N° 2 Quebrada La Mucuy cota 1965 m.s.n.m., en el punto de muestreo N° 3 Quebrada La Coromoto en la cota 2063 m.s.n.m. y en el punto de muestreo N° 4 Quebrada Filo El Oro cota 2104 m.s.n.m., donde fueron recolectadas y analizadas cuatro muestras en cada punto, entre los meses de Septiembre a Octubre del año 2011, no se realizó la clasificación del agua según las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos, debido a que no se realizaron estudios de NMP y Coliformes fecales, que son de gran importancia a la hora de realizar dicha clasificación.

En el Punto de Muestro N° 5, donde se realizó el muestreo durante un año, ubicado en la quebrada La Coromoto en la cota 2095 m.s.n.m., tras analizar los parámetros: color real, pH, turbidez, alcalinidad, dureza, DBO, NMP y Coliformes Fecales, registrados durante los meses de Octubre de 2011 a Septiembre de 2012, se catalogó el agua co-

mo Sub-Tipo 2B, apta para usos pecuarios y riego de cultivos no destinados al consumo humano.

Existe una relación entre los valores altos de DBO, NMP y Coliformes Fecales y los meses donde aumentan las actividades turísticas en la zona (Diciembre, Marzo y Agosto) aunado a que dicha situación, coincide con los períodos de sequía observados en el lugar de estudio, lo cual implica una disminución del caudal y por ende una disminución de la autodepuración del curso de agua. Estadísticamente se obtuvo una relación lineal entre el NMP y la DBO, con un grado de confiabilidad aceptable.

Finalmente, como consecuencia de todo lo anterior, el agua de la quebrada La Coromoto, en el punto de muestreo N° 5 puede ser considerada apta para el consumo humano desde el punto de vista fisicoquímico, sin embargo desde el punto de vista biológico, no.

Referencias

- Coronado R, Valero, Pérez E, 2009, Los Problemas de Salud Relacionados con el Agua de Consumo. Salud Arte y Cuidado. Vol. 2. Nro. 2 Julio – Diciembre Año 2009. Mérida. Venezuela. Disponible: http://bibmed.ucla.edu.ve/db/psm_ucla/edocs/sac0202/sac020204.pdf [Consulta: 2011, Diciembre 12].
- Corporación de Los Andes. (2010). Dossier Municipal 2010 Santos Marquina Mérida.
- Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5021. (1995). Normas para Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos. Caracas. Venezuela.
- Kiely G, 1999, Ingeniería Ambiental Volumen I. Editorial McGraw Hill. Madrid. España.
- Montgomery D, Runger G, 2000, Probabilidad y Estadística Aplicada a la Ingeniería. Segunda Edición. Editorial McGraw Hill. México.
- Organización Mundial de la Salud. (1998). Guías para la Calidad del Agua Potable. Volumen 3 Vigilancia y control de los abastecimientos de agua a la comunidad. Segunda Edición. Ginebra.
- Rivas Rosales F, 2003, Manual de Prácticas del Laboratorio de Saneamiento Ambiental. Facultad de Ingeniería. Universidad de Los Andes U.L.A. Mérida. Venezuela.
- Romero J, 2001, Potabilización del Agua. Tercera Edición. Editorial Alfaomega. Colombia.
- Sawyer C, McCarty P, Parkin G, 2001, Química para Ingeniería Ambiental. Cuarta Edición. Editorial McGraw Hill. México.

Rondón, Ivana: Ingeniero Civil de la Universidad de Los Andes (Mérida- Venezuela). Profesor de la Escuela de Ingeniería Civil, Núcleo Pedro Rincón Gutiérrez, La Hechicera. Facultad de Ingeniería, ULA. Departamento de Hidráulica y Sanitaria.

Capítulo 18

Emulsión y solubilización de retinoides para determinar su eficiencia anti-leishmanial *in vitro***Goncalves Paredes, Loredana^{1*}; Maizo de Segnini, Zulay¹; Bonfante-Cabarcas Rafael²**¹Laboratorio de Inmunología de Parasitosis, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.²Unidad de Bioquímica “José Antonio Moreno Yanes”, Universidad Centro-Occidental Lisandro Alvarado. Barquisimeto, Venezuela.*loregp@ula.ve**Resumen**

Los retinoides son nutrientes esenciales obtenidos del β -caroteno, son compuestos químicos terpenoides con un anillo β -ionona unido a una cadena carbonada isoprenoide, con dobles enlaces alternados en configuración *trans*. La doble oxidación del alcohol terminal origina ácido todo-*trans* retinoico (tretinoína), mientras que el derivado metóxico del ácido todo-*trans* retinoico genera el retinoide acitretina y la isomerización en configuración *cis* del doble enlace del carbono 13 produce la isotretinoína. La estructura lipídica de estos compuestos les otorga propiedades no polares y una baja solubilización por surfactantes convencionales en microemulsiones, por lo que en este trabajo se emulsionó β -caroteno, vitamina A, tretinoína, isotretinoína y acitretina a concentraciones con efecto tóxico sobre cultivos de promastigotes de *Leishmania* (*Leishmania*) mexicana. La isotretinoína y la acitretina se solubilizaron a 10 mM y 9,18 mM respectivamente en el disolvente orgánico altamente polar dimetilsulfóxido (DMSO). La tretinoína se disolvió a 1,66 mM en hidroquinona al 5%, un fenol insaturado con característica reductora. El β -caroteno y la vitamina A se prepararon como una microemulsión aceite/agua a 27,9 mM y 95 mM, en una proporción de 50%, utilizando fosfatidilcolina al 10% como emulgente lipofílico y Tween 20 al 1% como emulgente hidrófilo para obtener un EHL=15. Para cuantificar la actividad anti-leishmanial inducida por acitretina, isotretinoína, tretinoína, vitamina A y β -caroteno se diseñó una curva dosis-respuesta utilizando concentraciones decrecientes de los retinoides emulsionados y los resultados fueron ajustados a la ecuación de Hill, lo que permitió determinar la CI_{50} estimada en $8,265 \pm 5,47 \mu M$ para acitretina, $11,88 \pm 20,97 \mu M$ para la isotretinoína, $0,091 \pm 10,03 \mu M$ para tretinoína, y $30,47 \pm 8,76 \mu M$ para la vitamina A. El β -caroteno emulsionado no fue estable debido al radical graso que lo esterifica y al doble anillo aromático, por lo que el efecto anti-leishmanial con este retinoide no fue determinado.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

Una emulsión es una dispersión termodinámicamente inestable de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles, estabilizado mediante la adición de un agente emulgente adecuado (Becher 1987). El diámetro de la partícula que se encuentran dispersas se encuentra en el rango de 0.5 y 100 μm . En la mayoría de las emulsiones una de las fases es acuosa y la otra un aceite polar. Las emulsiones con el aceite como fase dispersa y el agua como fase continua se conocen como emulsiones de aceite en agua (oil-in-water, o/w); mientras que las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua en aceite (water-in-oil, w/o) (Myers 1990). El tipo de emulsión que se tiende a formar depende del balance entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas del agente emulsificante o tensioactivo (Schulman 1940). La naturaleza anfótera de los agentes tensioactivos puede ser expresado en términos de una escala empírica que comúnmente se denomina el balance HLB (balance hidrófilo-lipófilo) (Marzhal 1987). Para la preparación de emulsiones o/w se pueden utilizar distintos emulgentes que pueden ser aniónico sulfonados como el dimetilsulfóxido (DMSO), anfóteros con grupos aniónicos fosfatos como la lecitina de soya (fosfatidilcolina), o no iónicos hidrofílicos como el sorbitán polioxietileno monolaurato (Tween 20).

Para producir emulsiones de agua en aceite se han ideado numerosos métodos, uno de ellos implica mezclar los componentes en una máquina que produce agitación o aplicando una fuerza de cizallamiento intensa (Griffin 1946).

La utilidad de las emulsiones varía en muchos aspectos, y en este caso se emulsificó retinoides para utilizarlos como una sustancia tóxica para los parásitos del género *Leishmania*, patógeno que habita en el hospedador en un ambiente acuoso, por lo que la dispersabilidad de la emulsión o/w de los retinoides será evidencia de su estabilidad físico-química (Maron 2006).

La leishmaniasis es una de las 6 enfermedades tropicales más severas según la Organización Mundial de la Salud, que afecta 12 millones de personas en 88 países alrededor del mundo (WHO). Su control se basa principalmente en la quimioterapia, aunque estos fármacos causan numerosos efectos tóxicos y tienen una efectividad variable según la fase de la enfermedad. En los últimos años se ha presentado resistencia a estos medicamentos, por lo que es de vital importancia el descubrimiento y desarrollo de productos bioactivos anti-leishmaniales nuevos, seguros y efectivos (Orhan 2010).

Los retinoides tienen un importante papel como agentes terapéuticos. Desde la introducción de la isotretinoína para el tratamiento del acné nódulo-quístico y los trastornos de la queratinización hace más de 20 años, los retinoides han sido empleados de forma creciente en enfermedades cutáneas adicionales y en prevención o tratamiento de neoplasias malignas. Adquiriendo la condición de ser modificadores de

procesos biológicos se sugiere que estos fármacos pueden tener efecto anti-leishmanial, lo que facilitaría la búsqueda de blancos para nuevos tratamientos.

En este sentido se plantea como objetivo preparar emulsiones de los retinoides β -caroteno, vitamina A, tretinoína, isotretinoína y acitretina a concentraciones óptimas que permitan evaluar el efecto anti-leishmanial *in vitro* de estos retinoides; a través de la determinación del efecto inhibitorio de retinoides, sobre la viabilidad y número de promastigotes de *Leishmania (Leishmania) mexicana*.

Los retinoides funcionales se originan a partir de la molécula precursora retinol. En los alimentos de origen animal, el retinol proviene de la vitamina A, que se presenta en mayor proporción como retinol esterificado con el ácido palmítico. En los vegetales, frutas y en algunos organismos marinos, la molécula de almacenamiento natural del retinol es el β -caroteno, pigmento amarillo anaranjado constituido por dos moléculas de retinal unidas en el extremo aldehído de sus cadenas carbonadas (Duriancik 2010).

Los retinoides son compuestos químicos liposolubles de tipo terpénico, con un anillo β -ionona unido a una cadena isoprenoide lateral de 20 átomos de carbono, con un total de cinco dobles enlaces conjugados, todos ellos en configuración trans. Por este motivo, se conoce también con el nombre de ácido todo-trans retinol. La doble oxidación del grupo alcohol terminal dará lugar a la formación del ácido todo-trans retinoico (tretinoína o ATRA). Los derivados ácido 9-cis retinoico (alitretinoína) y ácido 13-cis retinoico (isotretinoína) se refieren a los esteroisómeros del ácido todo-trans retinoico, en los cuales el doble enlace en la posición del carbono 9 o 13 se encuentra en configuración cis en lugar de trans. Mientras que la acitretina constituye un derivado sintético del ácido todo-trans retinoico donde ocurre oxidación del carbono para del anillo β -ionona.

2 Procedimiento Experimental

2.1 Disolución y emulsión de los retinoides para los ensayos de evaluación del efecto anti-leishmanial

Para las evaluaciones del efecto *in vitro* de acitretina, isotretinoína, tretinoína, vitamina A y β -caroteno, se procedió a emulsionar y disolver estos fármacos, debido a su característica química lipídica, a la concentración necesaria para evaluar su efecto tóxico sobre los cultivos axénicos de promastigotes.

Para preparar una emulsión o/w primero se agrega una porción del aceite a todo el agente emulgente liposoluble mientras se mezcla por agitación y luego se añadió una cantidad igual del agua que contiene a todos los agentes emulsivos hidrosolubles manteniendo la agitación hasta que se forme la emulsión. Luego se agregan porciones adicionales del aceite y del agua hasta que se forma el

producto final. La gran concentración del agente emulsivo en la emulsión original hace que la emulsificación inicial sea más probable y la gran viscosidad provee una acción de corte eficaz que conduce a la formación de gotitas pequeñas en la emulsión.

La isotretinoína y la acitretina se disolvieron a una concentración de 10 mM y 9,18 mM respectivamente en el disolvente orgánico altamente polar dimetilsulfóxido (DMSO): mientras que la tretinoína se disolvió a 1,66 mM en hidroquinona al 5%, un fenol insaturado con característica reductora. A partir de estas concentraciones de cada uno de estos retinoides se prepararon soluciones a concentraciones finales de 100 μ M, 10 μ M y 1 μ M para su utilización en las pruebas de actividad leishmanicida.

Las emulsiones de vitamina A y β -caroteno se preparan por adición alternada de dos fases de emulgentes, preparándose como una emulsión aceite en agua (A/W) a una concentración de 95 mM y 27,9 mM, en una proporción de 50% vol/vol, utilizando fosfatidilcolina al 10% como emulgente lipofílico y Tween 20 al 1% como emulgente hidrófilo, a fin de obtener un valor de equilibrio hídrico-lipofílico aproximadamente de 15 (EHL=15), valor requerido para solubilizar aceites esenciales y vitaminas. Para esto, se procedió a mezclar con ayuda de un agitador magnético el emulgente lipofílico y el emulgente hidrófilo, agregando posteriormente en tres partes la vitamina A, al observarse la emulsión estable se procedió a sonicar durante tres rondas de 30 segundos cada una con intervalos de dos minutos a 180 m de amplitud de onda (180 Å). La emulsión fue centrifugada a 200g por dos minutos, obteniéndose el sobrenadante contenido de vitamina A emulsionada y descartando el sedimento que contenía restos de proteínas coaguladas. En este punto hay que destacar que el β -caroteno no pudo ser emulsionado de manera estable debido al radical graso que lo esterifica, por lo que los experimentos del efecto anti-leishmanial con este retinoide no pudieron ser realizados satisfactoriamente.

2.2 Aislamiento de amastigotes y obtención de los promastigotes de *Leishmania (Leishmania) mexicana* para los ensayos de evaluación del efecto anti-leishmanial

Los amastigotes fueron obtenidos a partir de macerado de la lesión cutánea de hámster dorado machos (*Misocricetus auratus*) infectados con *Leishmania (Leishmania) mexicana*, para lo cual, luego de sacrificar el animal mediante el método de inhalación con éter y previa rigurosa asepsia y antisepsia se obtuvo dentro de una campana de flujo laminar la biopsia de la pata del hámster con la ayuda de pinzas cortantes especiales de 4 mm (Cutting Biopsy Punch), retirando un número variable de fragmentos de tejido en la dependencia de la extensión del granuloma y de su accesibilidad. Las biopsias fueron trituradas en 2 ml de solución salina estéril utilizando un mortero estéril de 15 ml con una rejilla metálica, con la finalidad de liberar de manera mecánica los amastigotes

tanto extracelulares como intracelulares. Para eliminar los restos celulares de la suspensión de amastigotes se procedió a centrifugar el macerado de la lesión en 10 ml de solución salina estéril a 2000g a 25 °C durante 10 minutos, resuspendiendo el sedimento en 1 ml de solución salina estéril.

La muestra homogenizada fue observada al microscopio óptico para verificar la presencia de parásitos. El volumen total del homogenizado (1 ml) se incubó en el medio bifásico agar sangre-NNN (medio de Novy, McNeal, Nicolle). Cuando se desarrollaron los promastigotes de *Leishmania (Leishmania) mexicana*, éstos se repicaron en el medio líquido LIT (infusión de hígado y triptosa) con 10% de suero fetal bovino inactivado, manteniendo los cultivos *in vitro* axénicamente por un periodo de 5 a 7 días, a 26 °C hasta alcanzar una absorbancia entre 0,7 y 0,9, medida en un espectrofotómetro a una longitud de onda (λ_{abs}) de 560 nm; lo que representa el final de la fase logarítmica exponencial y comienzo de la fase estacionaria de crecimiento parasitario. En este punto de la curva de crecimiento, la densidad parasitaria en el cultivo *in vitro*, varía entre 10^7 y 10^8 promastigotes/ml, característica importante para la mayor eficiencia de la infectividad de las cepas de *Leishmania sp.*

2.3 Determinación del efecto anti-leishmanial *in vitro* de retinoides sobre la absorbancia, viabilidad y número de parásitos de cultivos axénicos de promastigotes de *Leishmania (Leishmania) mexicana*

El efecto anti-leishmanial *in vitro* de la forma extracelular flagelar del parásito se evaluó a través de los cultivos de promastigotes de *Leishmania (Leishmania) mexicana* de la cepa M/HOM/VE/72/AZV en presencia de los fármacos (β -caroteno, vitamina A, tretinoína, isotretinoína y acitretina).

La actividad anti-leishmanial se determinó realizando experimentos por triplicado en tres (3) experimentos independientes para cada una de las dosis de cada fármaco a probar (100 μ M, 50 μ M, 40 μ M, 30 μ M, 20 μ M, 10 μ M y 1 μ M). Como controles, en cada ensayo, se incluyeron: cultivos de parásitos expuestos a los disolventes y emulgentes de los fármacos evaluados (DMSO, hidroquinona y fosfatidilcolina/Tween 20) y parásitos cultivados en ausencia de cualquier compuesto.

Para esto se realizaron cultivos de promastigotes a una densidad parasitaria de 2×10^6 parásitos en un volumen final de 10 ml de medio LIT y se incubaron en agitación constante a 70 rpm, a 26 °C durante 24 horas. Al cabo de este tiempo, se procedió a agregar a cada cultivo, dentro de una campana de flujo laminar, el volumen necesario de cada retinoide, de acuerdo a las dosis a evaluar de cada fármaco. Cada frasco de cultivo se mantuvo nuevamente incubando durante 120 horas en agitación constante a 70 rpm, a 26 °C durante, midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro a λ_{abs} 560 nm cada 24 horas, tiempo que corresponde a cada

fase de la curva de crecimiento parasitaria (exponencial, logarítmica, estacionaria y de decaimiento).

La viabilidad de los parásitos expuestos a cada tratamiento se determinó relacionando la disminución de la absorbancia con parásitos no viables para un tiempo determinado. Contando con estos datos, los resultados experimentales fueron ajustados a la ecuación de Hill, para lo cual, teniendo en cuenta la absorbancia emitida por los parásitos control se determinó el porcentaje de inhibición del crecimiento ejercido por cada uno de los fármacos probados, determinando la concentración inhibitoria 50 (CI₅₀), correspondiente a la concentración del fármaco a la cual muere el 50% de los parásitos al exponerse a un tratamiento determinado.

Para determinar la viabilidad de *Leishmania* (*Leishmania*) *mexicana* posterior a la exposición con los retinoides se utilizó el ensayo de exclusión del colorante supravital azul de tripano. En este caso se obtuvo diariamente 0,2 ml de cada cultivo, para realizar la tinción con azul de tripano en una concentración final de 0,04% (vol/vol) en amortiguador salino fosfato (PBS). La muerte celular se determinó por la presencia de azul de tripano en el citoplasma de los parásitos, que le confirió una coloración azul. Donde el número total de células parasitarias y el porcentaje de células no viables fueron determinadas usando un hemocitómetro bajo microscopía óptica y la viabilidad celular se expresó como el porcentaje del número de parásitos vivos entre el número de parásitos totales.

3 Resultados y Discusión

Para cuantificar la actividad anti-leishmanial inducida por acitretina, isotretinoína, tretinoína y vitamina A se determinó la concentración inhibitoria 50 (CI₅₀), la cual se estimó en $8,27 \pm 14,77 \mu\text{M}$ para la acitretina; en $11,38 \pm 20,97 \mu\text{M}$ para la isotretinoína; $0,0911 \pm 9,722 \mu\text{M}$ en el caso de la tretinoína; y $30,47 \pm 8,756 \mu\text{M}$ para la vitamina A (Tabla I).

Tabla I. Concentración inhibitoria 50 (CI₅₀) de isotretinoína y vitamina A.

retinoide	Promastigotes axénicos de <i>Leishmania</i> (<i>Leishmania</i>) <i>mexicana</i>			
	CI50 [μM] ± DE	CI50 Log10 [μM] ± DE	intervalo de confianza μM	intervalo de confianza log10 μM
acitretina	$8,27 \pm 14,77$	$0,92 \pm 0,15$	3,54	0,55
isotretinoína	$11,88 \pm 20,97$	$1,08 \pm 0,19$	4,04	0,61
tretinoína	$0,09 \pm 9,72$	$0,92 \pm 0,21$	3,54	2,27
vitamina A	$30,47 \pm 8,76$	$1,48 \pm 0,07$	20,64	44,97

Teniendo en cuenta este resultado y conociendo que la dosis óptima recomendada para la administración de retinoides necesaria para la ocupación del 100% de los receptores de retinoides en el organismo corresponde a 1 μmol por Kg de peso al día (1 μM) para la isotretinoína y 10.000 UI al día equivalentes a 10 μmol al día (10 μM) para la vitamina A, se procedió a evaluar la inhibición *in vitro*

evidenciada en la absorbancia, el recuento de parásitos y la viabilidad con el precursor retinoico Vitamina A y el metabolito activo isotretinoína.

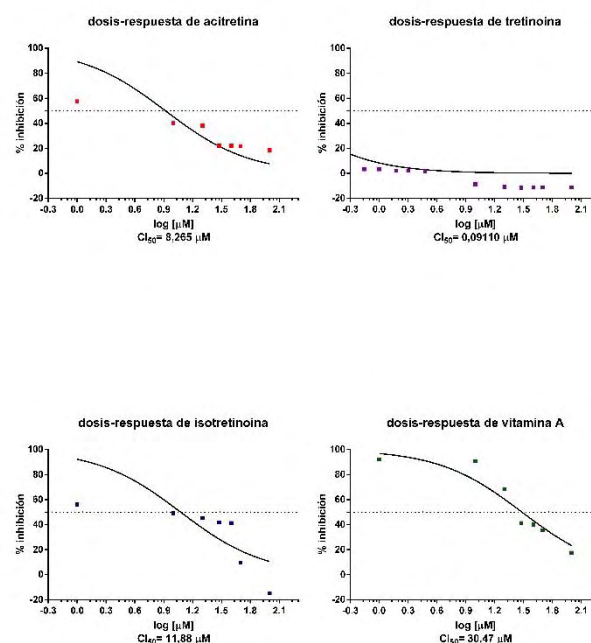


Figura 1. Curva dosis-respuesta de acitretina, tretinoína, isotretinoína y vitamina A sobre cultivos axénicos de *Leishmania* (*Leishmania*) *mexicana*.

Los resultados permitieron determinar que 1 μM de isotretinoína disminuye el valor de la absorbancia al compararse con el control sin retinoides de $0,86 \pm 0,2$ a $0,36 \pm 0,2$ a las 72 horas de cultivo; mientras que el cultivo con vitamina A disminuyó su absorbancia a $0,76 \pm 0,3$ comparada con el cultivo sin vitamina A en el mismo tiempo (Tabla II).

TABLA II. Inhibición *in vitro* inducida por isotretinoína y vitamina A sobre la absorbancia, viabilidad y número de promastigotes de *Leishmania* (*Leishmania*) *mexicana*.

Horas de cultivo	Medio LIT	Cultivo	Cultivo + DMSO	Cultivo + 1 μM isotretinoína	Cultivo + 1 μM Vitamina A	Cultivo + 1 μM Vitamina A
Absorbancia (λabs 560 nm)						
0	-	$0,08 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$	$0,075 \pm 0,2$	$0,085 \pm 0,02$
24	-	$0,29 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,1$	$0,195 \pm 0,05$	$0,185 \pm 0,05$	$0,195 \pm 0,05$
48	-	$0,53 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,2$	$0,63 \pm 0,1$	$0,58 \pm 0,2$
72	-	$0,86 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$0,36 \pm 0,2$	$1,17 \pm 0,2$	$0,76 \pm 0,3$
Porcentaje (%) de viabilidad						
24	-	97%	90%	60%	95%	98%
48	-	95%	77%	58%	96%	92%
72	-	99%	88%	52%	94%	90%
Contaje (parásitos/ml)						
24	-	22×10^6	14×10^6	11×10^6	12×10^6	8×10^6
48	-	30×10^6	38×10^6	17×10^6	38×10^6	13×10^6
72	-	129×10^6	53×10^6	13×10^6	53×10^6	24×10^6

En el caso del conteo de parásitos también se observó que tanto la isotretinoína (13×10^6 parásitos/ml) como la vitamina A (24×10^6 parásitos/ml) causan una disminución del recuento parasitario cuando se compara con el cultivo control (129×10^6 parásitos/ml). La viabilidad igualmente se afectó de 99% a 52% bajo el efecto de la isotretinoína y de 99% a 90% por efecto de la vitamina A (Tabla II).

Se debe destacar que efectivamente la isotretinoína inhibe el crecimiento parasitario a través de un efecto lítico evidenciado por la disminución en un 80% del número de parásitos, así como un efecto leishmanicida determinado por la disminución en un 49% de los parásitos vivos. Pero en el caso de la vitamina A, esta inhibió el crecimiento parasitario en un 80% pero sin ejercer un efecto leishmanicida significativo ya que sólo hubo disminución en la viabilidad de un 9%.

Paralelamente también se evaluó el efecto tóxico inducido por los emulgentes dimetilsulfóxido al 0,01% (DMSO) y fosfatidilcolina/Tween20 (FC/T20) al 0,001 % (FC), que representa las concentraciones más altas a las cuales fueron expuestos los parásitos durante el desarrollo de los cultivos. De este modo, el DMSO y la FC/T20 no causaron efectos tóxicos sobre los promastigotes, al evaluar la absorbancia, la viabilidad y el recuento de parásitos/ml. Teniendo en cuenta los hallazgos mencionados anteriormente podemos concluir que los efectos evidenciados por parte de las concentraciones evaluadas de los retinoides isotretinoína y vitamina A son inducidos específicamente por el tratamiento y no a los efectos residuales provocados por los emulgentes.

Una vez determinado las concentraciones inhibitorias de los retinoides y tomando en cuenta las dosis farmacológicas óptimas de administración de éstos, se procedió a calcular el factor de crecimiento porcentual (FCP) sobre la forma flagelar de *Leishmania (Leishmania) mexicana* cultivada axénicamente evidenciándose que a las dosis de 1 μ M, 10 μ M y 100 μ M de isotretinoína se inhibe en 48%, 50% y 100% respectivamente el crecimiento y la sobrevivencia de los parásitos en cultivo; mientras que con la vitamina A no se observó mortalidad significativa, inhibiéndose sólo un 8% y 9% el crecimiento a las dosis de 1 μ M y 10 μ M, mientras que con 100 μ M si se observó muerte celular del 82% de los parásitos (Figura 2).

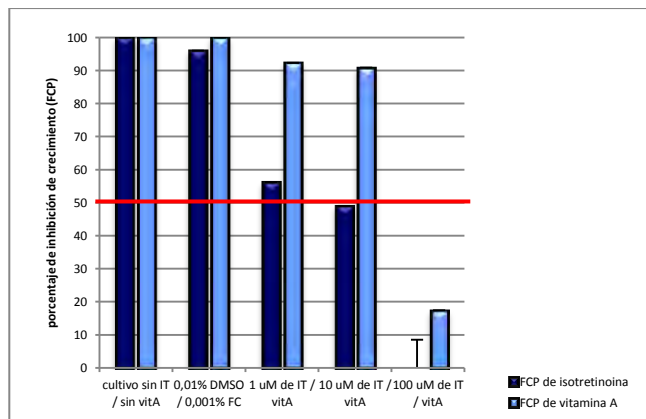


Figura 2. Inhibición del crecimiento de promastigotes de *Leishmania (Leishmania) mexicana* por isotretinoína y vitamina A determinado por el factor de crecimiento porcentual (FCP).

4 Conclusiones

Las emulsiones son sistemas heterogéneos de dispersiones de un líquido en otro líquido inmiscibles entre ellos. Para que las emulsiones sean sistemas estables hace falta de un tercer componente que disminuya la tensión superficial de la interfase que se encuentra entre los dos líquidos. En este trabajo, hemos visto que la estabilidad de las gotas dispersas depende de la solubilidad de éstas en la fase continua.

La estabilidad de la emulsión se incrementa frecuentemente cuando dos tensioactivos con diferencia moderadas en el HLB y otras propiedades se mezclan entre sí. Se probaron distintos emulgentes promediando sus valores de EHL, siendo la combinación entre lecitina de soya y Tween 20 la que permitió que la emulsión fuera estable. Los tensioactivos mezclados pueden producir un efecto sinérgico para estabilizar las emulsiones. Se cree que esto está relacionado con la formación de complejos estructurados similares a cristales líquidos en la interfase de aceite-agua.

Finalmente, la heterogeneidad de la longitud de la cadena de polioxietileno frecuentemente afecta a la estabilidad de la emulsión, especialmente en situaciones en las que el tensioactivo es marginalmente soluble. Las preparaciones con una heterogeneidad incrementada de longitud de cadena tienden a producir emulsiones con mayor estabilidad. Como puede observarse a partir del análisis precedente, es difícil predecir las propiedades emulsionantes de cualquier combinación de compuestos basándose en las propiedades físicas de los compuestos.

El método de la dilución se basa en que no importa la cantidad que se agregue o aumente de medio dispersante, el medio disperso siempre permanecerá en emulsión si la cantidad de éste se mantiene constante. Por tanto, la emulsión de vitamina A no se rompió luego de realizar las diluciones necesarias para evaluar su efecto tóxico.

Todos los retinoides probados *in vitro* fueron anti-leishmaniales, y aunque no completamente efectivos, si inhibieron el crecimiento de promastigotes de *Leishmania (Leishmania) mexicana*. Sorprendentemente la acitretina fue lítica a las concentraciones más bajas utilizadas, mientras que la vitamina A solo destruyó los promastigotes a 100 μ M de concentraciones, el cual es un valor por encima de las dosis recomendadas para su administración.

La toxicidad inducida por los retinoides se cree que involucra varios mecanismos diferentes: permeabilidad de la membrana celular debido a complejos formados entre el retinol y los esteroides del parásito y la peroxidación lipídica inducida por la autooxidación del retinoide (Bryceson 2001). Y así, otros autores han demostrado mecanismos similares de toxicidad contra *Leishmania* (Barwicz 2000, Cohen 1986, Ramos 1994).

Tomando en conjunto los resultados clínicos, se demuestra que la isotretinoína, la acitretina y la tretinoína tienen un efecto antiparasitario, lo que implica que estos

compuestos afectan principalmente la sobrevivencia del parásito, por lo que se sugiere que estos compuestos pueden ser utilizados como tratamiento tópico sobre lesiones cutáneas simples, en particular aquellos que presentan complicaciones asociadas al tratamiento con antimoniales (Andrews 2014).

Referencias

- Becher P, 1987, Macroemulsions. Nonionic Surfactants Physical Chemistry, Edited by Martin J. Shick. Marcel Decker, pp 435-492.
- Myers D, 1990, Surfaces, Interfaces and Colloids. VCH Publishers, Inc. en la página 232.
- Schulman JH, Cockbain EG., 1940, Molecular interactions a oil/water interfaces. Part I. Molecular complex formation and the stability of oil in water emulsions. Trans. Faraday Soc., Vol 36, pp 651-668.
- Marszall L, 1987, HLB of nonionic surfactants: PIT and EIP methods. Nonionic Surfactants Physical Chemistry. Editado por Martin J. Schick. Marcel Decker, pp 493-548.
- Griffin WC, 1946, J. Soc. Cosmetic Chemists, Vol 1, pp. 311-320.
- Maron S, Prutton, 2006, Fundamentos de fisicoquímica (1° ed.). México: Editorial Limusa.
- WHO. 2007, Neglected Tropical Diseases-Innovative and Intensified Disease Management. Geneva: World Health Organization.
- Orhan I, Sener B, Kaiser M, Brun R, Tasdemir D, 2010, Inhibitory activity of marine sponge-derived natural products against parasitic protozoa. Mar Drugs. Vol 8, pp. 47-58.
- Durancik DM, Lackey DE, 2010, Vitamin A as a Regulator of Antigen Presenting Cells. The Journal of Nutrition, Vol 140, pp. 1395-1399.
- Bryceson A, 2001, A policy for leishmaniasis with respect to the prevention and control of drug resistance. Trop. Med. Int. Health. Vol 6, pp. 928-934.
- Barwicz JI, Gruda P, Tancrede 2000, A kinetic study of the oxidation effects of amphotericin B on human low-density lipoproteins. FEBS Lett. Vol 465, pp. 83-86.
- Cohen B., Ramos., Gamargo M, Urbina J, 1986, The water and ionic permeability induced by polyene antibiotics across plasma membrane vesicles from *Leishmania* sp. Biochim. Biophys. Acta. Vol 860, pp. 57-65.
- Ramos HPC, Saint J, Bolard, Cohen BE, 1994, Effect of ketoconazole on lethal action of amphotericin B on *Leishmania Mexicana* promastigotes. Antimicrob. Agents Chemother. Vol 38, pp. 1079-1084.
- Andrews KT, Fisher G, Skinner-Adams TS, 2014, Drug repurposing and human parasitic protozoan diseases. Int. J. Parasitol. Drugs. Drug. Resist. Vol 4, pp. 95-111.

Goncalves Paredes, Loredana: Licda. en Bioanálisis, M.Sc. en Inmunología, Ph.D. en Biología Celular.

Maizo de Segnini, Zulay: Farmacéutico. Correo electrónico: zulmai@ula.ve

Bonfante-Cabarcas, Rafael: Médico Cirujano, Doctor en Bioquímica Correo electrónico: rcabarca@ucla.edu.ve

Capítulo 19

Capacidad de soporte california en suelos granulares finos mezclados con poliestireno reciclado para la construcción de carreteras

Santiago, Yrene*; González, Gioconda

Departamento de Vías. Escuela de Ingeniería Civil. Universidad de Los Andes.

*yrenesantiago@ula.ve

Resumen

La escasez en obra de materiales granulares aptos para la construcción de pavimentos, que cumplan los requerimientos mínimos de calidad exigidos por la norma, amerita en algunos casos la búsqueda de materiales provenientes de sitios de préstamo, lo que implica un aumento considerable en los costos de construcción de la estructura. Para solventar este problema, el ingeniero civil se ve en la necesidad de mejorar la capacidad de soporte de los suelos disponibles, mediante la adición o mezcla con otros materiales por diferentes medios tanto mecánicos como químicos. Las bandejas plásticas de poliestireno, comúnmente utilizadas para el envasado de alimentos, una vez desechadas se convierten en un pasivo ambiental importante pues su periodo de degradación es muy lento y permanecen en el ambiente por largo tiempo. No obstante, este material una vez reciclado en forma de granza se ha utilizado eficientemente mezclado con otros materiales en el área de construcción. La presente investigación se basó en la determinación y el análisis del comportamiento mecánico de diferentes suelos granulares finos mezclados con poliestireno reciclado en diferentes proporciones (5, 10 y 15%) del peso total de la muestra, mediante la realización de ensayos de laboratorio como Proctor T-180 y CBR, con los mismos suelos en su condición natural. Los resultados obtenidos en el estudio indican que la mezcla de los materiales constituye una alternativa al problema de contaminación ambiental provocado por los desechos de poliestireno, pues se mantienen y en el mejor de los casos mejoran las propiedades mecánicas iniciales de los suelos estudiados. Por otro lado, se consiguió una disminución en el peso específico del suelo modificado, por lo que se obtiene un material igual o más resistente y menos pesado, que podría ser utilizado eficientemente en la construcción de pavimentos de bajo costo para volúmenes de tránsito bajos.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

En la construcción de carreteras el suelo es determinante, ya que además de servir de terreno de fundación de la estructura del pavimento, es usado para la construcción de las capas que lo conforman y es el encargado de soportar los esfuerzos generados por las cargas vehiculares, las cuales son transmitidas a la estructura por medio de los neumáticos y son disipados por cada una de las capas a medida que se profundiza.

El comportamiento del suelo en un pavimento, viene dado por su capacidad de soporte, la cual es medida mediante el Método de la Capacidad de Soporte California, mejor conocido como CBR, el cual toma valores entre 0% para suelos con resistencia muy pobre, hasta 100% en suelos excelentes.

En la mayoría de los países, las especificaciones de la Norma para la Construcción de Carreteras, exigen valores de CBR altos para los suelos que se utilizarán en la construcción de la capa base, y valores intermedios para la capa subbase, dejando los valores más bajos para la fundación.

En campo es común la presencia de suelos con CBR bajos que condicionan el diseño del pavimento, por lo que el ingeniero civil se ve en la necesidad de recurrir en algunos casos al uso de materiales que mezclados con el suelo pudieran modificar su comportamiento y así cumplir con los valores de especificación mínimos.

Las investigaciones recientes sobre estabilización de suelos, haciendo uso de materiales de desecho, en diferentes países han llamado la atención de otros investigadores, pues han tratado de dar solución o por lo menos minimizar los problemas de contaminación que afectan la calidad de vida en el planeta tierra.

En este orden de ideas, el poliestireno es la materia prima con la cual se fabrican la mayoría de envases y recipientes de comida de uso doméstico generalizado, los cuales al ser desechados se convierten en un problema ambiental importante pues van a parar a los mares, ríos y océanos o permanecen depositados en los vertederos por años. En algunos países, como es el caso de Venezuela, estos materiales al cumplir su función son desechados sin posibilidad de ser reciclados ni reutilizados y en el peor de los casos son incinerados provocando la liberación de gases altamente contaminantes al ser el poliestireno un producto derivado del petróleo.

Por lo antes expuesto, la presente investigación plantea evaluar el comportamiento de la capacidad de soporte de diferentes suelos granulares finos, que generalmente no son aptos para la construcción de carreteras, al ser mezclados en distintas proporciones con el poliestireno reciclado en forma de pequeñas esferas similares a una arena gruesa, y así, considerar la posibilidad de estabilizar el suelo natural para ser usado en la estructura del pavimento, aportando así una solución amigable con el ambiente y eficiente desde el punto de vista estructural y de diseño.

La investigación planteada se basó en el estudio de tres tipos de suelos granulares finos: arena limosa, arena arcillosa

y una arena arcillo limosa, consideradas como muestras de suelo patrón, a las que se les determinaron sus propiedades mecánicas, seguidamente se incorporó el material de reciclaje en diferentes proporciones (5, 10 y 15%) y se repitieron los mismos ensayos, con la finalidad de evaluar el comportamiento de los suelos modificados.

2 Marco Teórico

2.1 Capacidad de Soporte California (CBR)

El CBR de un material es función de sus características como densidad y contenido de humedad, textura, forma y granulometría, siendo los suelos friccionantes los que ofrecen mayor resistencia a la penetración, por el tamaño de sus partículas y los contactos firmes que se generan entre ellas.

La determinación del CBR en el laboratorio requiere un estricto control de humedad y de la energía de compactación para tratar de simular las condiciones de campo, el ensayo se realiza a dos profundidades de penetración controladas de 0.1 in y 0.2 in con un pistón normalizado de 3 in² de área, considerando que los esfuerzos unitarios que resiste la piedra picada (patrón) a dichas profundidades son 70 y 105 kg/cm², respectivamente.

El procedimiento de ensayo ha sido normalizado por la ASTM D-1883 y por la AASHTO T-193 y comprende varias etapas, la primera consiste en la ejecución de un ensayo de compactación para determinar la densidad seca máxima y el contenido de humedad óptimo, la segunda consiste en la elaboración de tres cilindros a humedad óptima para tres diferentes energías de compactación (12, 25 y 56 golpes por capa), con el fin de determinar la densidad seca para cada cilindro, y en la tercera etapa, los cilindros se someten a un proceso de inmersión total durante al menos cuatro días, para determinar el hinchamiento y finalmente el punzonamiento.

2.2 Materiales para pavimentos

Subrasante

Su función dentro de la carretera es proporcionar un soporte mínimo a la estructura del pavimento, por lo que las exigencias en cuanto a la calidad de los materiales son básicas: poca susceptibilidad al agua, máxima densidad para aumentar su resistencia, pues de ella dependerá el diseño del pavimento.

Subbases y Bases

La capa subbase, por su parte, se usa a veces con fines solo económicos, pues se construye con materiales granulares naturales no procesados, de allí su bajo costo. La capa base, debe presentar alta resistencia a la deformación, para poder absorber los esfuerzos máximos y disiparlos de tal manera que las capas inferiores sean capaces de soportarlos con materiales de menor calidad, esta capa es construida con materiales naturales procesados (Corredor 2004).

Ahora bien, la resistencia de un suelo medida en pavimentos mediante el CBR se ve influenciada por distintos factores:

Distribución granulométrica de las partículas: a mejor gradación mayor será el contacto entre partículas y por ende mayor resistencia.

Forma y textura de las partículas: de acuerdo a lo anterior, la resistencia de un suelo viene dada a su vez por la trabazón entre partículas, la cual es función de la fricción interna del suelo. Esta fricción está relacionada con la forma y textura superficial de los granos.

Tamaño de los granos: Las partículas de mayor tamaño ofrecen mayor resistencia (Yoder 1975).

Además de la resistencia, en los materiales a ser utilizados como bases y subbases interesa la resistencia a la disgregación, que es la habilidad de los materiales para soportar los efectos de abrasión y/o trituración durante las etapas de mezclado, extendido y compactado (Corredor 2004).

Se busca en todo caso que el suelo a usar como parte de la estructura del pavimento tenga alta resistencia, que está dada por una buena gradación, tamaño adecuado, formas angulares, texturas rugosas, alta resistencia a la abrasión y adecuada trabajabilidad.

2.3 Estabilización de Suelos

El aprovechamiento de los suelos en obra es de gran importancia, sobre todo cuando estos constituyen el único material disponible (Lambe y col., 1999), pero qué hacer cuando estos no cumplen con los requerimientos mínimos de calidad exigidos por la norma sin elevar en mayor grado los costos de la obra, en estos casos es común hablar sobre la Estabilización de los Suelos o Suelos modificados, ya sea con actividades tan cotidianas como la compactación, o con métodos o técnicas más desarrolladas, que en cualquiera de los casos lo que buscan es modificar las propiedades naturales de los suelos, para hacerlos aptos para su uso.

En este sentido, conviene mencionar los métodos de estabilización de suelos granulares comúnmente usados.

Estabilización mecánica por compactación: es el método de estabilización de suelos más común, cuando al suelo en condición de humedad óptima se le aplica cierta energía con la finalidad de disminuir sus espacios vacíos para aumentar su resistencia y disminuir su capacidad de deformación (Braja 2006).

Estabilización por medio de mezclas con otros materiales: cuando los suelos de la obra y sus alrededores no cumplen con las propiedades físico-mecánicas requeridas, se toma como alternativa la mezcla con materiales como suelos o agregados en función de la propiedad que requiera ser mejorada, como, por ejemplo, la granulometría, plasticidad, caras fracturadas, tamaño máximo y textura de los suelos. En estos casos es común la mezcla de materiales, cuyas proporciones óptimas son determinadas por medio de métodos gráficos, analíticos o simplemente por tanteos sucesivos (Corredor 2004).

Sin embargo, cuando los costos de transporte y suministro de otros materiales ajenos a la obra son muy elevados, el ingeniero recurre al uso de estabilizadores los cuales son definidos como “el conjunto de procesos para aumentar la calidad de los materiales...” (ob. cit.), con la finalidad de modificar las características originales del suelo y en algunos casos ofrecer mayor estabilidad y resistencia para soportar las cargas del tránsito.

Actualmente se han desarrollado numerosas investigaciones considerando como material de adición para la estabilización de los suelos *in situ* materiales no convencionales como los de desecho, los cuales por su inadecuada disposición final se convierten en pasivos ambientales, trayendo problemas de contaminación importantes que fomentan el deterioro en la calidad de vida de los seres vivos que habitamos el planeta tierra.

2.4 Poliestireno

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico que se obtiene producto de la polimerización del estireno. Entre sus características principales se tiene que es un material brillante y muy resistente a temperaturas inferiores a 110 °C, de muy baja elongación, es liviano, con densidad de 1050 kg/m³, puede ser procesado en un alto rango de temperaturas, es altamente resistente a químicos inorgánicos y al agua, es soluble en hidrocarburos aromáticos y purificados, y 100% reciclable, características que lo hacen apto para ser usado como material granular en la mezcla con suelo planteada en la presente investigación (Todo sobre poliestireno 2005).

El poliestireno se ha utilizado ampliamente en la industria de los alimentos para la fabricación de envases y bandejas para el despacho y embalado de alimentos, por sus propiedades aislantes, es higiénico, de bajo peso y económico (ob. cit.), sin embargo, este material luego de su uso es desechado y permanece por tiempo prolongado en los vertederos convirtiéndose en un pasivo ambiental pues su proceso de degradación es bastante lento.

2.5 Proceso de reciclaje de poliestireno

Según la Escuela de Ingenierías Industriales (EII) de Valladolid, se recicla el poliestireno con distintos fines, como por ejemplo, las necesidades comerciales producto de su alto consumo, y por otro lado, por razones medioambientales, para darle un manejo adecuado a los productos, una vez que son desechados luego de su consumo.

El reciclaje del poliestireno se hace de forma mecánica en la misma planta donde son producidas las piezas, su finalidad es la recuperación del material, bien sean los recortes sobrantes, o materiales que ya han sido usados como mencionada (González 2005). El proceso de reciclaje mecánico comprende tres etapas:

1. Lavado y acondicionado de las piezas; una vez triturados los residuos, estos son sometidos a un chorro de aire a presión para retirar el polvo, vidrio o papel que pudiera estar adherido

a las piezas, a continuación, las piezas son lavadas con agua fría, agua caliente y detergente. Luego, el material ya limpio es secado de manera natural o con chorros de aire caliente, para posteriormente ser envasados en sacos hasta su reciclaje. Durante esta etapa puede usarse un detector de metales para detectar la presencia de algún contaminante metálico y retirarlo antes de continuar el proceso.

2. Granulado de las piezas; el material resultante del proceso anterior es sometido a un nuevo triturado para homogenizar el tamaño de las piezas.

3. Extrusión del material; el material granulado es calentado hasta la fundición y se hace pasar a través de una hilera de agujeros, formando hilos de pocos milímetros de espesor, que posteriormente son enfriados en un baño de agua, secados y finalmente cortados en forma de pequeños cilindros a los que se le denomina granza obteniendo cilindros similares a la materia prima virgen.

3 Procedimiento Experimental

3.1 Caracterización de los materiales

Las muestras fueron caracterizadas mediante la aplicación del Método de Ensayo para determinar la Composición Granulométrica de los Suelos por viahumeda, normalizado por la ASTM C-136 y por la American Association State of Highway and Transportation Officials (AASHTO) T-27, siendo necesario además, realizar el ensayo de Límites de Consistencia normalizado según la ASTM D-4318 y AASHTO T89-68, con el fin de clasificar las muestras por medio del Sistema de Clasificación Unificado (SUCS). Por otro lado, para determinar la gradación del poliestireno reciclado se realizó un ensayo de tamizado por vía seca, de esta prueba se obtuvo que el 97,76% de las partículas quedaron retenidas en el tamiz No. 8, donde se encuentran las arenas gruesas.

Muestra	C1	C2	C3	PS
% G	8,96	13,09	2,79	0,00
% S	64,04	43,51	51,65	100,00
% F	27,00	43,40	45,56	0,00
% LL	15,57	28,11	28,11	-
% LP	NP	18,45	21,57	-
% IP	NP	9,66	6,54	-
Clasificación SUCS	SM	SC	SC-SM	-
Gs	2,655	2,588	2,593	1,043

Nota: %G: Porcentaje de grava; %S: Porcentaje de arena; %F: Porcentaje de finos; %LL: Límite líquido; %LP: Límite plástico; %IP: Índice plástico.

Tabla 1. Caracterización de los suelos naturales.

Otro parámetro de interés en la presente investigación es la determinación del Peso Específico Relativo de los Sólidos (Gs), considerando que el material de reciclaje usado es un material muy liviano. Para la determinación del Gs de los materiales se utilizó el procedimiento de ensayo normalizado por la D-854 y AASHTO T-100. Los resultados obtenidos de

la caracterización de los materiales se muestran en la Tabla 1.

3.2 Capacidad de Soporte California (CBR) en los suelos naturales

Las muestras de suelos en estado natural fueron ensayadas aplicando la Metodología del CBR, normalizada según la ASTM D-1883 y la AASHTO T-193, con fin el determinar la resistencia compactada de un suelo bajo condiciones controladas de humedad y densidad, por tal motivo el primer paso fue determinar los parámetros de compactación de los suelos, mediante la ejecución de un Proctor Modificado T180-D, ASTM D-1557 para las tres muestras de arenas.

A continuación, se procedió al desarrollo del ensayo del CBR, partiendo con la elaboración de los tres cilindros para diferentes energías de compactación (12, 25 y 56 golpes por capa). Una vez preparados los cilindros se procedió a la inmersión donde permanecieron por cuatro días para determinar el hinchamiento de los suelos.

Una vez culminado el tiempo mínimo de inmersión, se realizó la penetración de cada cilindro y se registró la fuerza necesaria para penetrar las muestras en tiempos controlados según lo establecido en el ensayo a una velocidad de presión constante de 1,27 mm/min. Con los valores registrados se determinaron los valores del CBR de los suelos. Los resultados obtenidos de la prueba se muestran en la Tabla 2.

Ensayo	Muestra	SM	SC	SC-SM
Compactación	DSM (Kg/m ³)	2066,00	2107,00	2034,00
	% W _{opt}	9,00	9,00	9,00
	12 g/c*	1938,13	1988,36	1865,49
DSM (kg/m ³)	25 g/c	1964,75	2069,88	1952,77
	56 g/c	2066,11	2109,22	2016,85
	12 g/c	0,020	0,200	0,142
% Hinchamiento	25 g/c	0,020	0,900	0,197
	56 g/c	0,000	0,500	0,110
	12 g/c	16,24	3,47	10,71
% CBR _{0,1} "	25 g/c	24,06	5,43	20,00
	56 g/c	35,00	6,00	17,14
	12 g/c	23,57	3,54	12,38
% CBR _{0,2} "	25 g/c	29,43	6,67	24,76
	56 g/c	45,24	8,00	23,81

Nota: * golpes por capa.

Tabla 2. Capacidad de Soporte californiana en los suelos naturales.

3.3 Suelos modificados

Antes de realizar la mezcla de los materiales para las diferentes proporciones de poliestireno reciclado (5, 10 y 15%) del peso total de la muestra, se realizó la corrección peso-volumen debido a la diferencia entre los valores de gravedad específica (Gs) de los materiales.

Se realizaron además ensayos granulométricos los suelos modificados, con el fin de determinar cómo estos son afectados con la incorporación del material de reciclaje. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

De acuerdo a la granulometría obtenida para el poliestireno reciclado, no se requirió repetir los ensayos de Límites de Consistencia en los suelos modificados.

Suelo	SM			SC			SC-SM		
PS (%)	5	10	15	5	10	15	5	10	15
% G	9,9	3,7	7,9	11,5	13,6	14,6	2,6	5,5	2,6
% S	64,1	69,4	66,1	46,1	46,2	40,6	52,3	50,1	53,6
% F	26,0	26,9	26	42,4	40,2	44,9	45,1	44,4	43,9

Tabla 3. Granulometria de los suelos mofificados.

3.5 Capacidad de Soporte California (CBR) en los suelos modificados

La compactación de los cilindros con las muestras de suelos modificados, se realizó siguiendo el mismo procedimiento, utilizando los parámetros de compactación de los suelos naturales, contenidos en la Tabla 2.

Se elaboraron tres cilindros por CBR para cada porcentaje de adición de material de reciclaje, compactados a diferentes energías de compactación, se realizaron en total nueve cilindros con los suelos naturales y un total de veintisiete cilindros con los suelos modificados. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 4, 5 y 6.

Parámetro	G/C	Poliestireno incorporado (%)		
		5	10	15
DSM (kg/m³)	12	1936,20	1932,40	1928,34
	25	1963,59	1960,07	1931,86
	56	2044,05	2011,50	1942,60
% Hinch	12	0,040	0,070	0,060
	25	0,063	0,054	0,040
	56	0,009	0,044	0,020
% CBR _{0,1"}	12	12,18	30,71	31,43
	25	32,55	34,29	34,29
	56	21,43	32,86	35,71
% CBR _{0,2"}	12	11,02	32,38	42,86
	25	40,70	42,62	43,81
	56	33,33	40,00	47,62

Tabla 4. CBR de la Arena Limosa mezclada con poliestireno.

Parámetro	G/C	Poliestireno incorporado (%)		
		5	10	15
DSM (kg/m³)	12	1936,20	1932,40	1928,34
	25	1963,59	1960,07	1931,86
	56	2044,05	2011,50	1942,60
% Hinch	12	0,040	0,070	0,060
	25	0,063	0,054	0,040
	56	0,009	0,044	0,020
% CBR _{0,1"}	12	12,18	30,71	31,43
	25	32,55	34,29	34,29
	56	21,43	32,86	35,71
% CBR _{0,2"}	12	11,02	32,38	42,86
	25	40,70	42,62	43,81
	56	33,33	40,00	47,62

Tabla 5. CBR de la Arena Arcillosa mezclada con poliestireno.

Parámetro	G/C	Poliestireno incorporado (%)		
		5	10	15
DSM (kg/m³)	12	1971,37	1895,42	1867,71
	25	1990,21	1964,30	1938,00
	56	2054,60	2017,96	1946,73
% Hinch	12	0,340	0,046	0,079
	25	0,040	0,197	0,085
	56	0,040	0,087	0,075
% CBR _{0,1"}	12	5,02	3,84	4,57
	25	5,24	5,31	6,72
	56	5,54	9,24	7,97
% CBR _{0,2"}	12	5,17	5,90	6,00
	25	5,61	7,13	8,46
	56	6,99	11,16	9,45

Tabla 6. CBR de la Arena Arcillo Limosa mezclada con poliestireno.

Es importante señalar que los valores del CBR para penetraciones de 0,1 y 0.2 in se determinaron tal como lo establece el procedimiento de ensayo, sin embargo, las densidades usadas para la determinación del CBR final corresponden al 95% de la densidad obtenida para el cilindro de 56 golpes para cada suelo y no con la densidad seca máxima del Proctor dado que no hay correspondencia de estos valores con la incorporación del poliestireno reciclado. Los resultados del CBR obtenidos para las muestras de suelos modificados se muestran en la Tabla 7.

Poliestireno Incorporado (%)	CBR (%)		
	SM	SC	SC-SM
0	29,00	4,20	21,90
5	16,40	5,20	16,80
10	32,40	6,30	15,10
15	42,80	6,00	14,80

Tabla 7. CBR en los suelos modificados.

4Análisis Resultados

4.1 Distribución Granulométrica

Como se mencionó anteriormente, la distribución granulométrica de los materiales influye directamente en el desarrollo de la resistencia de los suelos. En las figuras siguientes se muestra la representación gráfica de los resultados obtenidos (Tablas 1 y 3), luego de aplicar la prueba de distribución granulométrica a los suelos naturales y modificados.

Del análisis granulométrico de la Arena Limosa (SM), se puede notar en la Figura 1 que la adición del material de reciclaje a la muestra de suelo no modifica la distribución granulométrica del suelo patrón, en términos generales. Es importante tomar en consideración que la incorporación del material poliestireno reciclado se realizó por sustitución del peso total, y no por peso en tamiz, lo que refleja las pequeñas variaciones en los porcentajes de grava, arena y finos para cada tipo de suelo.

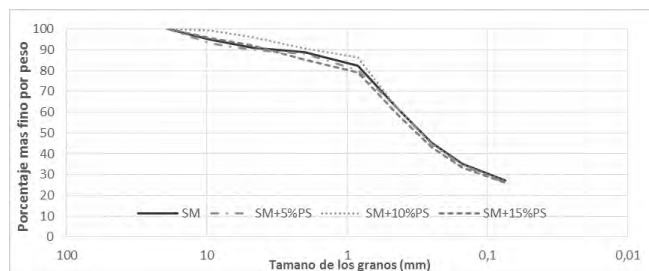


Figura 1. Curva Granulométrica de la SC-SM y mezcla con poliestireno en las distintas proporciones.

Esta tendencia se presentó de igual forma en las otras dos muestras de suelo; en la Arena Arcillosa (SC) y en la Arena Arcillo Limosa (SC-SM) como puede observarse en las Figuras 2 y 3.

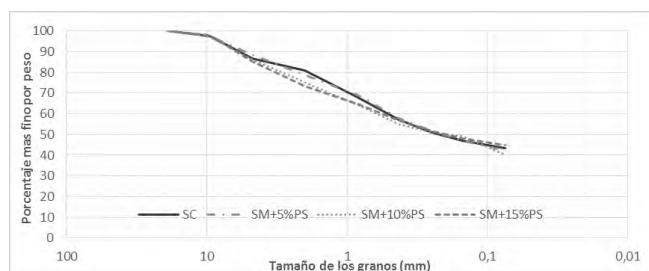


Figura 2. Curva Granulométrica de la SC y mezcla con poliestireno en las distintas proporciones.

Con base en lo anterior, se puede considerar que la distribución granulométrica se mantiene en las muestras de suelos naturales y modificados, salvo las pequeñas variantes producto del método de mezcla usado.

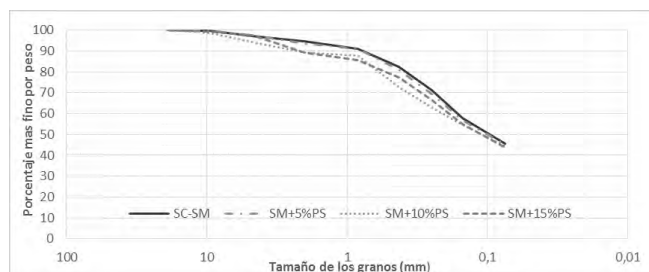


Figura 3. Curva Granulométrica de la SC-SM y mezcla con poliestireno en las distintas proporciones.

4.2 Peso Específico Relativo

El peso específico relativo (Gs) de los materiales es un parámetro de gran importancia cuando se hacen mezclas de materiales ya que pequeñas variaciones en este valor influyen de manera importante en la participación volumétrica de los materiales.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos del Gs de los materiales, es evidente la diferencia que existe para este valor entre los materiales mezclados, razón por la cual

antes de construir las mezclas para la compactación de los cilindros fue necesario hacer la corrección en los porcentajes reales del material de reciclaje a incorporar en la mezcla.

Tomando en consideración esta diferencia se tomó la decisión de no hacer adiciones mayores al 15% de poliestireno reciclado (PSR), ya que valores superiores representaban en peso un volumen de material reciclado mayor que de suelo natural, por lo que no se estaría hablando de un suelo modificado.

Pudiera considerarse, además, fijándose en este valor, que el hecho de que la granulometría de los suelos no varió al incorporar el PSR se deba a lo liviano del mismo. El material en la mezcla representa un gran volumen en comparación con el suelo, pero en peso es muy poco, como el ensayo granulométrico se realiza con base en los pesos retenidos en cada tamiz, es de esperar que la variación sea muy poca.

4.3 Densidad Seca (DS)

En las tablas 2, 4, 5 y 6 se presenta el resumen de las densidades secas obtenidas del método del CBR para todos los suelos (naturales y modificados).

En la Figura 4 se representa la tendencia de la densidad seca en función del porcentaje de poliestireno reciclado incorporado en la mezcla, para la Arena Limosa (SM). Como era de esperarse, la disminución en la densidad seca del suelo al incorporar el material de reciclaje se hizo más notoria a medida que aumenta el porcentaje de PSR incorporado.

Para la Arena Limosa (SM), en el cilindro de 12 golpes la densidad seca (DS) disminuye en poca proporción, en comparación con la disminución que se produce en el cilindro de 56 golpes; el mismo comportamiento ocurre para la curva correspondiente al cilindro de 25 golpes, la DS prácticamente se mantiene igual a la del suelo patrón hasta el 10% de PSR incorporado, valor a partir del cual se produce una disminución marcada hasta igualarse prácticamente a la DS para la adición del 15%, que la del cilindro de 12 golpes.

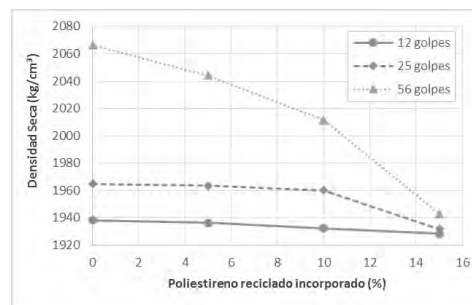


Figura 4. Variación de la DS en función del %PSR en la SM.

Como se puede notar en la misma figura, la mayor variación en los valores de densidad seca en la Arena Limosa (SM) la experimentó el cilindro con mayor energía de compactación (56 golpes), caso contrario sucedió para el cilindro de menor compactación (12 golpes).

Cuando se trata de la Arena Arcillosa (SC), este comportamiento descrito se mantiene. Se puede observar en la Figura 5 como la densidad disminuye a medida que se incrementa el porcentaje de PSR; esta disminución es bastante marcada, donde para el cilindro de 12 golpes la densidad va de 1988 kg/m³ en su estado natural, hasta 1868 kg/m³ para el 15% de poliestireno reciclado, lo que representa una disminución de 120 kg/m³. Lo mismo ocurre para los cilindros 25 y 56 golpes, notando que para valores de incorporación a partir del 10% de PSR incorporado las curvas se van cerrando hasta prácticamente igualarse, lo que indica que la DS para una adición de 15% de PSR es la prácticamente igual para en los cilindros de 25 y 56 golpes.

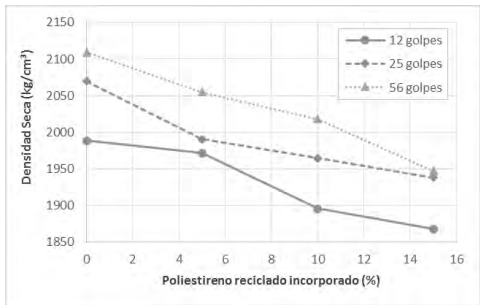


Figura 5. Variación de la DS en función del %PSR en SC.

Este comportamiento obedece a la disminución del peso de la muestra a medida que se incorpora poliestireno reciclado y a la disminución de los vacíos en el suelo por el aumento de la energía de compactación. Para este caso particular, la Arena Arcillosa (SC) presentó una respuesta mayor a la energía de compactación, por lo que las variaciones en las densidades se aprecian con mayor tendencia desde la incorporación del 10% del poliestireno reciclado.

De igual forma, la Arena Arcillo Limosa (SC-SM) presenta tendencias similares a los suelos anteriores; si se observa la Figura 6, para las diferentes energías de compactación, se produjo una disminución gradual de la densidad seca a medida que aumenta el %PSR incorporado. El comportamiento de la DS del suelo con la adición del PSR mantiene un patrón definido de disminución.

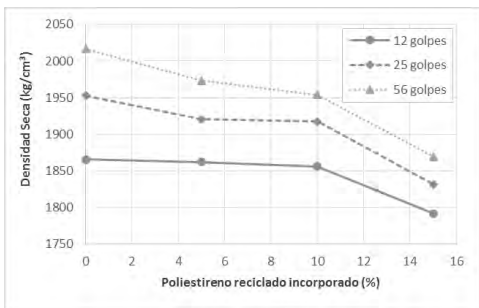


Figura 6. Variación de la DS en función del %PSR en la SC-SM.

Haciendo un análisis comparativo entre los tres (3) materiales estudiados, la Arena Arcillosa (SC) presenta la mayor disminución de la densidad seca a medida que aumenta el porcentaje de participación del PSR, mientras que la Arena Limosa (SM) presenta el menor cambio en la densidad seca, teniendo un comportamiento intermedio el suelo Arena Arcillo Limoso (SC-SM).

En todo caso, la mínima disminución de densidad seca se produjo a la Arena Limosa (SM) en el cilindro de 12 golpes con 1% de disminución, mientras que la máxima disminución se dio en el cilindro de 56 golpes de la Arena Arcillosa (SC) con un 8%.

Por lo antes expuesto, los valores de densidad máxima seca y humedad óptima de los materiales naturales sirvieron de guía para el reconocimiento de las mismas variables en los suelos estabilizados con poliestireno reciclado, pero no resultaron ser los parámetros de control para la determinación de los valores del CBR, debido a la variación importante de las densidades secas de los suelos en sus distintas condiciones de mezcla.

4.4 Hinchamiento Relativo Lineal

Resulta interesante el comportamiento de la variable hinchamiento en la muestra de suelo Arena Limosa (SM) cuando se incorpora el poliestireno reciclado. En la Figura 7, se evidencia como el material tiende a modificar su volumen cuando está mezclado con poliestireno reciclado.

La tendencia muestra un mayor cambio de volumen en el cilindro menos densificado (12 golpes) y un menor aumento de volumen en el cilindro con mayor densificación (56 golpes). En todo caso, el volumen del material aumentó respecto a la condición natural, sin embargo estos valores no convierten al suelo modificado en un material potencialmente expansivo.

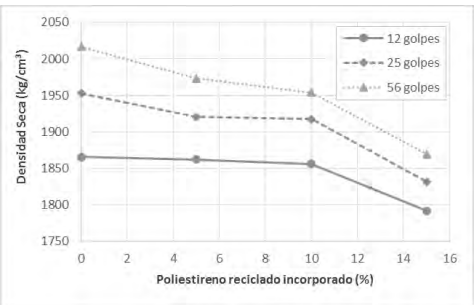


Figura 7. Variación del hinchamiento en función del %PSR SM.

Cuando se analiza el comportamiento del hinchamiento en la muestra de suelo Arena Arcillosa (SC) en la Figura 8, resulta totalmente opuesto al caso del suelo Arena Limoso. Los hinchamientos disminuyen en la medida en que aumenta la presencia de poliestireno reciclado, hasta hacerse prácticamente nulos. La acción de la arcilla saturada quedó neutralizada por la presencia del poliestireno.

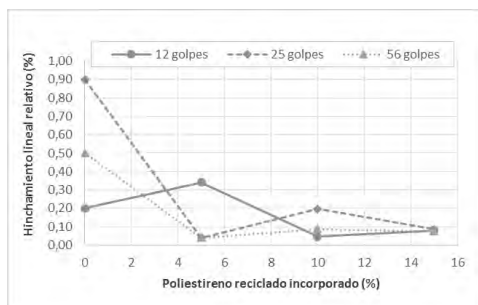


Figura 8. Variación del hinchamiento en función del %PSR en la SC.

En la Figura 9, se presenta el comportamiento de esta variable en el suelo Arena Arcillo Limoso (SC-SM). En este caso, el hinchamiento aumento de forma más evidente en el cilindro de menos densidad (12 golpes) mientras que para los cilindros de 25 y 56 golpes la tendencia fue a disminuir con mayor influencia en el cilindro de 25 golpes, mientras que en el cilindro de 56 golpes disminuyo muy poco, comparativamente.

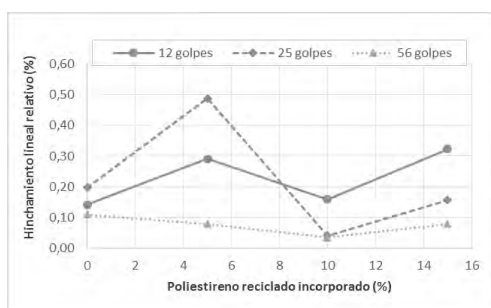


Figura 9. Variación del hinchamiento en función del %PSR SC-SM.

4.5 Capacidad de Soporte California

Las tres muestras de suelo ensayadas en sus distintas combinaciones con poliestireno reciclado, se ensayaron en condición saturada. El comportamiento de este parámetro presenta variaciones notables de acuerdo al tipo de fino, limo, arcilla y arcilla limosa, el análisis del comportamiento de los suelos modificados con respecto a los suelos naturales se describe a continuación.

Con base en los valores presentados en la Tabla 7, correspondientes al 95% de la densidad seca máxima del Proctor para los suelos naturales y al 95% densidad seca del cilindro de 56 golpes para los suelos modificados de cada material, se construyeron las Figuras 10, 11 y 12 en las cuales se muestra el comportamiento de la capacidad de soporte de los suelos al incorporar el poliestireno reciclado.

Iniciando el análisis por la Arena Limosa (SM), se puede observar en la Figura 10, que el material aumentó su valor de CBR de 29% a 32,4% para un 10% de poliestireno reciclado, mientras que aumentó un 48% de su valor inicial cuando se adicionó el 15% de PSR. Como se puede observar en la Figura, hubo un aumento del CBR para 10 y 15% del

material adicionado, mientras que disminuyo cuando el porcentaje de poliestireno reciclado fue de 5%.

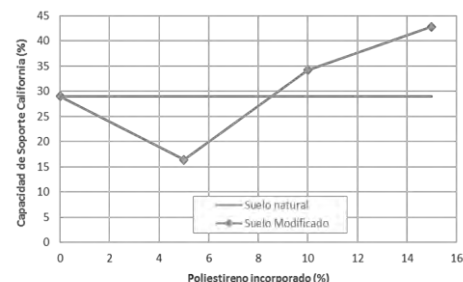


Figura 10. Variación del CBR en función del %PSR en la SM.

Este comportamiento, indica que la Arena Limosa modificada mantuvo o mejoro su capacidad de soporte para porcentajes de incorporación de PSR superiores al 8,3%, es decir, para incorporaciones menores a este valor el suelo se vuelve menos resistente. Sin embargo, para valores superiores al 8,3% el suelo modificado arrojo un comportamiento favorable, permitiendo que la granza de PSR lo estabilice hasta aumentar su capacidad un 13, 8%.

Por otro lado, la Arena Arcillosa (SC) arrojo de igual forma resultados positivos logrando aumentar su capacidad de soporte desde la incorporación del 1% de material de poliestireno reciclado.

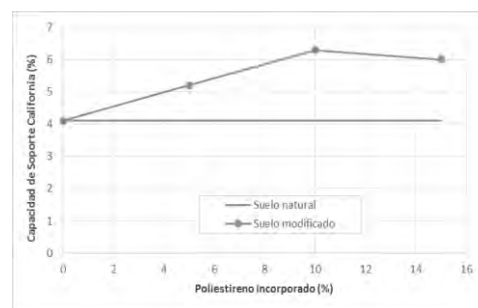


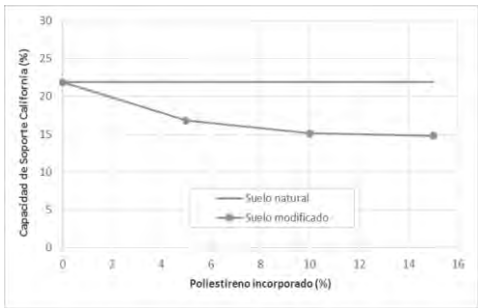
Figura 11. Variación del CBR en función del %PSR en la SC.

Al observar la Figura 11, el suelo comienza a estabilizarse con la adición del material y su comportamiento es favorable, a medida que aumenta el porcentaje de poliestireno reciclado aumenta la capacidad de soporte del suelo modificado, esto ocurre hasta el 10% de poliestireno reciclado incorporado, para adiciones mayores, la tendencia se estabiliza, manteniendo constante el valor del CBR.

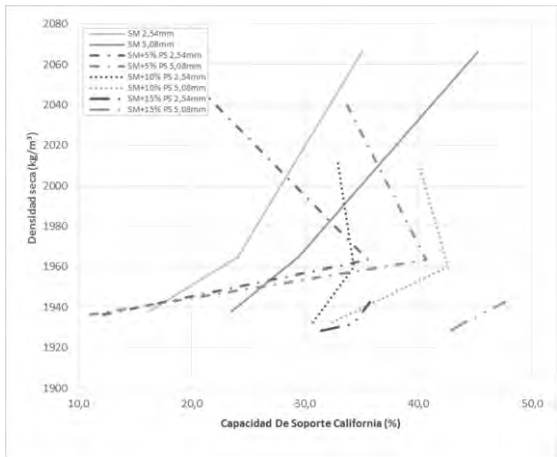
De este comportamiento se puede decir que la mezcla Arena Arcillosa con poliestireno reciclado es favorable al suelo, sin embargo, con la adición del material se logró incrementar este valor hasta cierto valor, lo que indica que el poliestireno reciclado se puede utilizar como material estabilizante hasta adiciones de 10%.

Para el caso específico de la Arena Arcillo Limosa (SC-SM), se observa en la Figura 12 que la incorporación del material no resultó favorable los valores de CBR disminuyen de

manera gradual a partir de la incorporación del material, logrando perder hasta 7,1% de su capacidad de soporte para el mayor valor de adición de PSR (15%) contemplado en esta investigación. Esta disminución en los valores de capacidad de soporte de la Arena Arcillo Limosa indica que el suelo pierde su resistencia al mezclarlo con el material de reciclaje poliestireno.



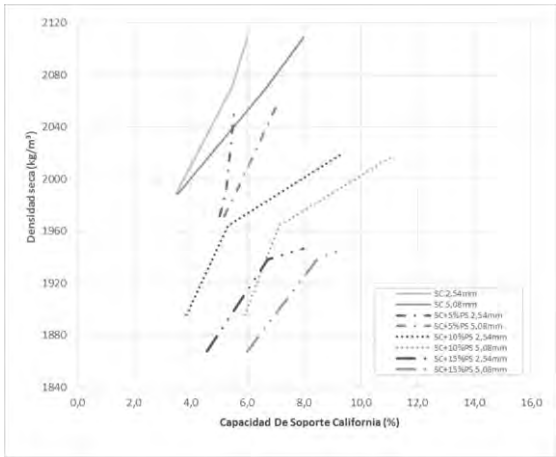
En la Figura 13 se muestra en conjunto el comportamiento de la muestra Arena Limosa en relación a la densidad y la capacidad de soporte en las cuatro condiciones de ensayo, natural y mezclado con poliestireno reciclado para penetraciones de 2,54 y 5,08 mm (0,1 y 0,2 in), el cual varía en función del porcentaje de poliestireno reciclado incorporado, en comparación con el comportamiento del suelo en su estado natural.



Como primer aspecto se puede observar la disminución gradual de la densidad del material en la medida en que aumenta el porcentaje de poliestireno reciclado. Este comportamiento está relacionado con la disminución en los valores de DS al incrementar el porcentaje de adición del PSR, que viene dado además por la diferencia entre los valores de gravedad específica relativa de los materiales, haciendo que la muestra de suelo modificada se vuelva más liviana a medida que se incorpora mayor cantidad de poliestireno reciclado.

Por otro lado, se nota un cambio de tendencia a desmejorar la respuesta del suelo en el caso de la Arena Limosa mezclada con 5% poliestireno reciclado a medida que aumenta la energía de compactación. Esta tendencia cambió en la medida que aumenta el porcentaje de PSR. Es importante resaltar que para densidades secas mayores a 1950 kg/m³ la capacidad de soporte aumenta para cualquier contenido de material reciclado hasta el 97% y 98% de la densidad seca máxima del material natural, punto a partir del cual los CBR disminuyen para las adiciones de 5 y 10% de poliestireno reciclado respectivamente, mientras que para las mezclas de 15% de PSR los CBR fueron mayores a pesar de las densidades bajas.

De acuerdo a los resultados obtenidos para la Arena Arcillosa mostrados en la Figura 14, se evidencia que el suelo presenta un comportamiento distinto al suelo Arena Limoso. La densidad seca refleja una mayor tendencia a disminuir con el incremento del poliestireno reciclado mientras que el rango de valores de capacidad de soporte se mantiene para cualquier porcentaje del material estabilizante presente en el suelo, salvo para el caso del 10% del PSR donde se aprecia un incremento de esta variable.



La representación gráfica de las variables de densidad y Capacidad de Soporte California para la muestra de suelo Arena Arcillo Limoso (SC-SM) se ilustra en la Figura 15. De acuerdo al comportamiento de la densidad seca, éste sigue la misma tendencia, pero en mayor diferencia que la de los suelos Arena Limosos (SM) y menos marcado que los suelos Arena Arcillosos (SC). En cuanto al comportamiento mecánico de las mezclas, el suelo experimentó un aumento de la capacidad de soporte para valores de poliestireno incorporado superiores o iguales al 10%.

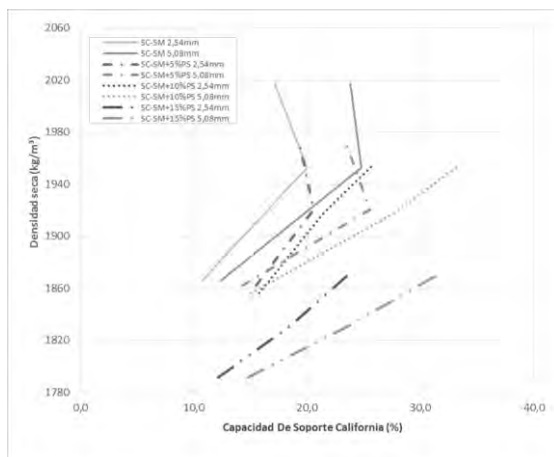


Figura 15. CBR Vs DS en la Arena Arcillo Limosa.

5Conclusiones

La adición de poliestireno no modifica la distribución granulométrica de las muestras de los suelos en estudio, sin embargo, la forma y la textura de las partículas de poliestireno juega un papel muy importante en la mezcla, pues la forma de cilindros pequeños, con muy poca angularidad y la textura lisa de la granza impide alcanzar mayor trabazón en las partículas, lo cual influye directamente en la resistencia del suelo.

Las densidades disminuyen considerablemente en la medida en que aumenta el porcentaje de poliestireno reciclado en el suelo, sin guardar relación con éste, pero si con el tipo de fino. Los mayores valores de disminución en esta variable se obtuvieron para los suelos Arena Arcillosos en comparación con los Arena Limosos.

El tipo de fino influye en la respuesta del hinchamiento del suelo, los suelos Arena Limosos respondieron de manera positiva, arrojando cambios volumétricos importantes. Sin embargo, los valores obtenidos en esta variable del suelo no superaron en ningún caso el máximo valor establecido por la norma, por lo que no se considera al suelo Arena Limoso modificado con poliestireno reciclado como un material potencialmente expansivo.

En las muestras de suelo Arena Arcillosa y Arena Arcillo Limosa, se logró aumentar el valor de CBR, para un rango de combinaciones entre 10-15%, en un 15 a 30% para las Arenas Arcillosas y de un 20 a 25% para las Arenas Arcillo Limosas. La capacidad de Soporte California en ningún caso disminuyó, con respecto al CBR de los suelos en su condición natural.

El tipo de fino presente en el suelo mezclado con poliestireno reciclado influye directamente en la respuesta mecánica, en relación a la capacidad de soporte del mismo, logrando una respuesta favorable cuando se trata de arcilla presente en el suelo, mientras que para el caso del suelo Arena Limoso esta variable se mantuvo en el mismo rango de valores que el suelo en condición natural.

La densidad seca de control en la determinación del CBR de diseño, para suelos estabilizados con poliestireno reciclado, debe ser establecida en función de la densidad seca del cilindro de 56 golpes, o en el mejor de los casos, se debe determinar a través de un ensayo Proctor modificado.

Luego de evaluar el comportamiento de los suelos en estudio se puede concluir que logro obtener en todos los casos un material igual o más resistente y menos pesado al incorporar el poliestireno reciclado, por lo que la mezcla de estos materiales constituye una alternativa al problema de contaminación ambiental provocado por los desechos de poliestireno en el ambiente al usarlo como material en construcción de carreteras.

Referencias

- AASHTO 2013, Standar Specification for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing.
- ASTM 1997, Annual Book of Standards, West Conshohocken, PA.
- Lambe W, Whitman, R, 1999, Mecánica de suelos, Limusa, Mexico, pp 19.
- Braja D, 2006, Principios de Ingeniería de Cimentaciones, Thomson, México, pp. 665.
- Corredor G, 2004, Apuntes de Pavimentos, Universidad Católica Andrés Bello, Caracas, Vol. 1, Cap. 4, pp. 4 1-17, Cap 5, pp. 1.
- Escuela de Ingeniería Industriales (EII), Curso de reciclado de poliestireno, Universidad de Valladolid, España, <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso0708/ps/reciclado.html>. Fecha de consulta: 5 Mayo 2016.
- González F, 2005, Caracterización de Mezclas de Residuos de Poliestireno Expandido (EPS) conglomerados con yeso o escayola, su uso en la construcción, Tesis de Grado para optar al título de Doctor, Universidad Politécnica de Catalunya, pp. 30.
- COVENIN1987, Sector construcción, Especificaciones.
- Quiminet 2005, Todo sobre el poliestireno, <https://www.quiminet.com/articulos/todosobreelpoliestireno> - 3337.htm.Fecha de consulta: 20 Mayo 2016.
- Yoder E, Witzak M, 1975, Principles of Pavement Design, John Wiley & Sons, New York, pp. 325-380.

Santiago, Yrene: MS.c Ingeniería Vial, Profesora Asistente del Departamento de Vías de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de los Andes.

González, Gioconda: Ph.D. Gerencia Avanzada, Profesora Titular Jubilada del Departamento de Vías de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de los Andes.
Correo electrónico: ggonza@ula.ve

Capítulo 20

Ciencia, arte y tecnología al servicio del modelado gráfico de conceptos y sistemas complejos

Rodríguez-Millán, Jesús

División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería,
Universidad de Los Andes, Núcleo La Hechicera, Mérida 5101, Mérida, Venezuela.

jrmillan@ula.ve

Resumen

Durante los últimos tres años el autor ha venido desarrollando un trabajo en la Facultad de Arte de la Universidad de Los Andes, cuyos productos finales lucen, en primera instancia, como imágenes digitales artísticas abstractas. Ciertamente es que en la concepción, diseño y concreción de este trabajo hay criterios estéticos de belleza involucrados, así como también exploraciones artísticas de forma y color. Sin embargo, una segunda observación cuidadosa permite descubrir que las imágenes son metáforas producto de una investigación multi- e interdisciplinaria, que recoge y sintetiza conceptos matemáticos, computacionales, físicos y humanísticos. Este trabajo, en pleno proceso de desarrollo, ha devenido en una herramienta multi-, inter- y transdisciplinaria de modelaje que permite identificar, modelar, analizar, diseñar y expresar en lenguajes gráficos, exploraciones conceptuales, tanto en el ámbito de las ciencias duras como de las ciencias blandas.

ISBN: 978-980-11-1858-9



1 Introducción

¿Qué significa modelar conceptos, y sistemas de conceptos? ¿Qué es un sistema dinámico, en particular? (Hirsch M y Smale S 1974, Arnol'd V 1992) ¿Cuál es la formulación más antigua del concepto moderno de sistema dinámico?

Quizá la primera formulación, ¿moderna?, occidental, enmarcada en la cosmovisión judeo-cristiana, y ampliamente conocida, del concepto de sistema dinámico como modelo del universo que, por lo demás, ha influenciado enormemente el desarrollo del conocimiento occidental, la encontramos en el Evangelio según San Juan (San Juan, Evangelio, v. 1-1 a 1-3):

Jn 1 1-1. "En el principio era el Verbo, y el Verbo era con Dios, y el Verbo era Dios.

Jn 1 1-2. "Este era en el principio con Dios".

Jn 1 1-3. "Todas las cosas por él fueron hechas, y sin él nada de lo que ha sido hecho, fue hecho".

Sin entrar en profundidades históricas y teológicas, que no es el caso ni el objetivo de este trabajo, y asumiendo como cierto que los conceptos de tiempo y espacio ya existían, como entes conceptuales establecidos en civilizaciones occidentales más antiguas a las abrahámicas: las egipcias, mesopotámicas y griegas, entre otras, de esta "definición evangélica" del concepto de sistema dinámico podemos extraer algunos aspectos fundamentales: (i) existe una entidad, eso que llamamos tiempo, que actúa como una variable independiente respecto a la cual se enhebran, ordenan y describen eventos, (ii) existe un *principio*, por lo cual ese tiempo pertenece a un conjunto cerrado por la izquierda, (iii) no se establece explícitamente si por la derecha el conjunto del tiempo es abierto o cerrado, infinito o finito, (iv) existe un ente que, en la medida que transcurre el tiempo, actúa, hace, crea, genera, moldea, (v) en el texto evangélico no se dice nada explícitamente respecto al espacio de soporte que sustenta la acción de Dios, i.e., no se sabe si ese espacio es un conjunto preexistente o un conjunto en construcción, tampoco se dice nada sobre la estructura de ese conjunto, (vi) el texto evangélico no describe a Dios explícitamente, sino que muy a la forma de hacer de los matemáticos, lo va caracterizando, poco a poco, a través de algunas de sus propiedades estructurales fundamentales: (a) Existencia (v. 1): "En el principio era el Verbo", (b) Concreción (v. 1): "y el Verbo era con Dios, y el Verbo era Dios", (c) Coexistencia simultánea (v.2): "Este era en el principio con Dios", i.e., el Verbo no antecedió a Dios, ni Dios antecedió al Verbo, (d) Unicidad: *Jn 1 1-3* se refiere a Dios como "él", de allí la unicidad, (e) Omnisciencia y omnipotencia (*Jn 1 1-3*): Dios, como matemático, físico y químico, tiene el conocimiento, para diseñar, todas las cosas y, como ingeniero, la capacidad para construirlas, (f) Omnipresencia (*Jn 1 1-3*): "Sin él nada de lo que ha sido hecho, fue hecho", (g) etc, etc, etc.

A partir de todo lo antes dicho se podría proponer un primer *modelo* tentativo de Dios: Dios es un sistema dinámico

$$\Phi : [0, \infty) \times M \rightarrow M, (t, x_0) \rightarrow \Phi(t, x_0), \quad (1)$$

que goza de las siguientes propiedades: existe, es único, se concreta en el Verbo, es omnisciente, es omnipotente, es omnipresente. En esta primera formulación se supondrá que $M = [0, \infty)$ es un conjunto dotado de la relación habitual de orden del conjunto de los números reales, pero no se hará ninguna suposición particular sobre sus estructuras algebraicas o topológicas, y que M es el universo primigenio, sin estructuras algebraicas y topológicas todavía definidas, que sirvió de soporte a la acción de Dios. Así, en el lenguaje metafórico visual de los sistemas dinámicos, podríamos describir a Dios, como la *acción del conjunto ordenado del tiempo* $[0, \infty)$ sobre el universo primigenio M .

Como el marco conceptual de este trabajo no es la teología, sino la modelación de conceptos y sistemas de conceptos, retrocedamos en el tiempo, al libro del Génesis, el cual aporta datos estructurales muy importantes en la construcción de la cosmovisión abrahámica del universo; esto permitirá ir refinando el sistema dinámico (1) y dotándolo de estructuras algebraicas y topológicas.

1.1 El Primer Día

Gen 1 1-1. "En el principio creó Dios los cielos y la tierra".

Gen 1 1-2. "Y la tierra estaba desordenada y vacía, y las tinieblas estaban sobre la faz del abismo, y el Espíritu de Dios se movía sobre la faz de las aguas".

Gen 1 1-3: "Y Dios dijo: Sea la luz; y fue la luz."

Gen 1 1-4: "Y vio Dios que la luz era buena, y separó Dios la luz de las tinieblas".

Gen 1 1-5: "Y llamó Dios a la luz "Día", y a las tinieblas llamó "Noche". Y fue la tarde y la mañana un día".

Gen 1 1-1 equipa al universo M en (1) con su primera estructura topológica, un recubrimiento: M es la unión disjunta, Figura 1, de los cielos (C) y la tierra (T), i.e.:

$$M = C \cup T, \text{ con } C \cap T = \Phi. \quad (2)$$

Gen 1 1-2 proporciona alguna información preliminar sobre la estructura interna de la tierra: T está "*desordenada y vacía*", lo cual entenderemos, Figura 2, como que sus elementos atómicos fundamentales están disociados y caotizados, no dando lugar a la existencia de ningún tipo de objeto supra-atómico. El que "*las tinieblas estaban sobre la faz del abismo*", lo modelaremos coloreando de oscuro a C , el complemento de T .

Gen 1 1-3 a 1-5 indican cómo Dios, una vez que separó los cielos de la tierra, focalizó su conciencia en dotar al eje del tiempo de una primera estructura topológica. En efecto, al separar Dios la luz de las tinieblas, dota al eje del tiempo $[0, \infty)$ de una estructura periódica, con periodo de "*un día*", a su vez dividido en dos subciclos disjuntos D y N , que denomina *Día* y *Noche*, respectivamente. Esto es, Dios, el matemático, crea los números naturales: $\mathbb{N} = \{0, 1, 2, 3, \dots\}$, a

partir de ellos construye la sucesión de los Días $\{D(k, T)\}$, la sucesión de las Noches $\{N(k, T)\}$ y, por concatenación, la sucesión de los días $\{D^*N(k, T)\}$, para $k \in \mathbb{N}$. Dios, el ingeniero, transforma estas matemáticas en el primer reloj, que de inmediato comenzó a marcar el tic-tac que rige la evolución del universo:

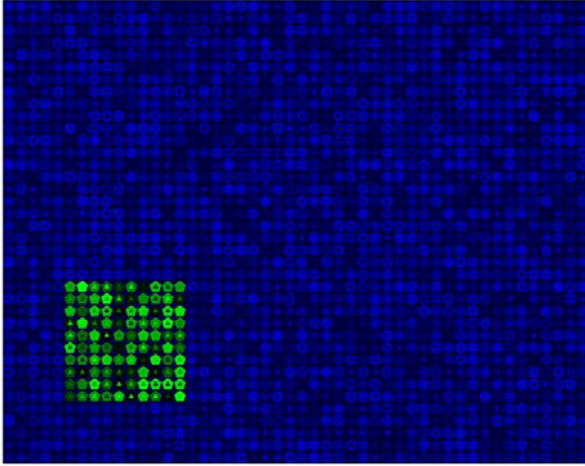


Figura 1. En el principio creó Dios los cielos y la tierra.

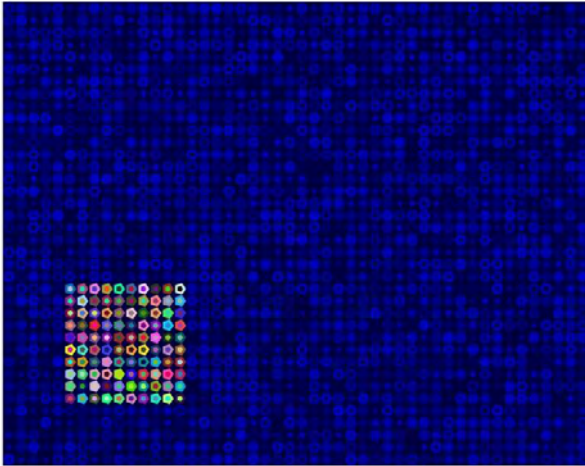


Figura 2. Y la tierra estaba desordenada y vacía.

$$[0, \infty) = \cup \left[D(t - kT) * N\left(t - kT - \frac{T}{2}\right) \right], \quad (3)$$

con $T = 1$ día.

1.2 El Segundo Día

Gen 1 1-6: “Luego dijo Dios: Haya expansión en medio de las aguas, y separe las aguas de las aguas”.

Gen 1 1-7: “E hizo Dios la expansión, y separó las aguas que estaban debajo de la expansión, de las aguas que estaban sobre la expansión. Y fue así.

Gen 1 1-8: “Y llamó Dios a la expansión Cielos. Y fue la tarde y la mañana del día segundo.”

De acuerdo a Gen 1 1-6 Dios, a través del establecimiento de una frontera, creó un subrecubrimiento disjunto más fino para la tierra, Figura 3, consistente de dos compartimientos, que separa las aguas situadas por debajo, de la expansión de las aguas por encima de la expansión.

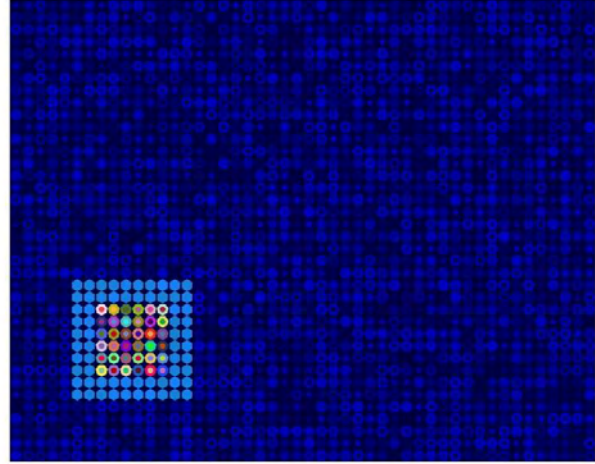


Figura 3. Un refinamiento $\{C, T1, T2\}$ del recubrimiento $\{C, T\}$ modifica la topología de la tierra.

1.3 El Tercer Día

Gen 1 1-9: “Dijo también Dios: Júntense las aguas que están debajo de los cielos en un lugar, y descúbrase lo seco. Y fue así”.

Gen 1 1-10: “Y llamó Dios a lo seco Tierra, y a la reunión de las aguas llamó Mares. Y vio Dios que era bueno”.

Según Gen 1 1-9 a 1-10, en el tercer día Dios vuelve a refinar el recubrimiento de la Tierra, Figura 4, separando a Mirovia, las aguas que estaban por debajo del cielo, de Rodinia, la parte seca originaria de la tierra. A las aguas reunidas, a Mirovia, las llama Mares y a Rodinia la llama Tierra.

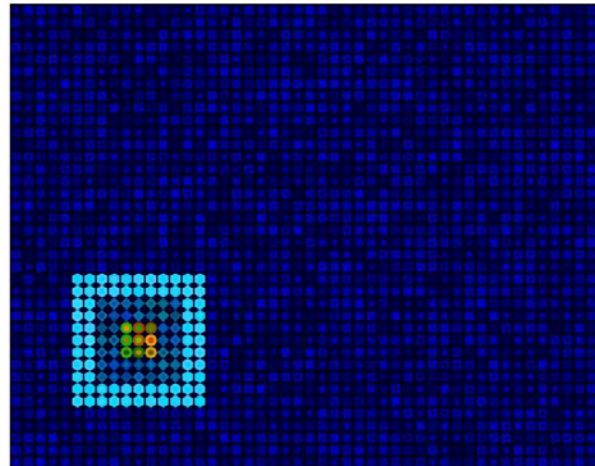


Figura 4. Otro refinamiento $\{C, T1, T2, T3\}$ del recubrimiento del universo hace que aflore Rodinia.

Los versículos 1-11 a 1-13 del Génesis describen el surgimiento de la vida vegetal en la tierra, un evento de suprema importancia en la creación del universo. Sin embargo, lo dejaremos de lado en nuestro presente proceso de modelación.

1.4 El Cuarto Día

Gen 1 1-14. “Dijo luego Dios: Haya lumbreras en la expansión de los cielos para separar el día de la noche; y sirvan de señales para las estaciones, para días y años,

Gen 1 1-16. “E hizo Dios las dos grandes lumbreras; la lumbrera mayor para que señorease en el día, y la lumbrera menor para que señorease en la noche; hizo también las estrellas”.

Gen 1 1-19. Y fue la tarde y la mañana el día cuarto.

Los versículos 1-14, 1-16 y 1-19 del Capítulo 1 del Génesis señalan, y por eso los recogemos aquí, un nuevo cambio en la topología del universo M , por la introducción de varios nuevos compartimientos disjuntos en su recubrimiento, los cuales se representan metafóricamente en la Figura 5.

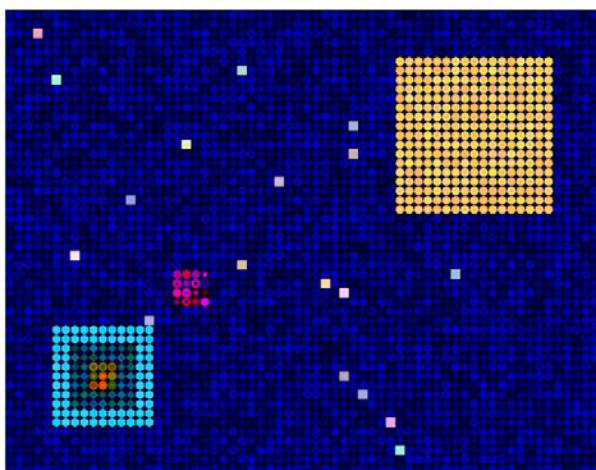


Figura 5. La incorporación del Sol, la Luna y las Estrellas representa un nuevo refinamiento disjunto del recubrimiento de los cielos en el universo M .

Por supuesto que no es el objetivo de este trabajo el hacer una traducción de la metáfora creacionista bíblica al lenguaje cualitativo de los sistemas dinámicos. El proceso de modelaje gráfico anterior persigue poner de manifiesto que al modelar un sistema dinámico, de cualquier naturaleza, debe prestarse atención no sólo a la aplicación que define las trayectorias del sistema, sino también al conjunto que modela el tiempo, y el conjunto de soporte del sistema. Habitualmente estos son aspectos a los que se les presta poca atención en el modelaje de los sistemas físicos, al menos a niveles elementales porque, por lo general, se supone que el eje del tiempo es un subconjunto del conjunto (abierto) de los números reales, en el caso de los sistemas a tiempo continuo, o de los números enteros, en el caso de los siste-

mas a tiempo-discreto. Por otra parte, a niveles elementales, tampoco se estudian sistemas cuyos espacios de soporte sufran modificaciones en sus estructuras algebraicas o topológicas a lo largo del tiempo. Estos, sin embargo, no son escenarios de interés meramente académicos. Por el contrario, existen problemas reales que llevan inevitablemente a su consideración; tal podría ser el caso de un proceso histórico humano que, después de un conflicto bélico, continúa evolucionando en el mismo territorio geográfico pre conflicto, pero ahora organizado según un nuevo mapa político, con fronteras o sistemas políticos y religiosos rediseñados e incompatibles con las estructuras socio-culturales ancestrales.

Regresemos, por un instante, con la mera intención de dejar preguntas e inquietudes planteadas, al estudio de la metáfora creacionista judeo-cristiana. Un sistema dinámico, no es, solamente, una ecuación diferencial o una trayectoria que rige la evolución temporal de un fenómeno. En nuestro caso de estudio bíblico, Dios, ese creador mezcla de científico y poeta, no es, tal como hemos ido ilustrando paso a paso, meramente una aplicación que crea objetos y los coloca en un punto del universo M . Cuando se dijo que Dios es un sistema dinámico, se aceptó que es una triplete $\{F, [0, \infty), M\}$, pero esa triplete fue cambiando, en la medida en que el proceso mismo de la creación fue desplegándose. Así, en el principio $[0, \infty)$ era un conjunto ordenado, pero al final del primer día de la creación ya $[0, \infty)$ había sido equipado con una estructura cíclica que lo convertía en una sucesión periódica de Días y Noches. ¿Cómo se puede modelar este cambio estructural del sistema dinámico mismo? Por otra parte, la estructura topológica del universo M también ha sufrido modificaciones estructurales bruscas e irreversible de un día a otro a lo largo de la creación. Esto plantea múltiples interrogantes y problemas. Por ejemplo, si Dios es onnisapiente, debería conocer, a priori, los cambios que va a sufrir el universo a lo largo del tiempo. Pero tal cosa no está incluida en nuestro presente modelo de Dios. ¿Cómo incluirlo? ¿Redefiniendo a Dios como un sistema dinámico variante en el tiempo? ¿Redefiniendo a Dios como un sistema dinámico híbrido? ¿Se podría modelar los cambios estructurales de M como algún tipo de sucesión de bifurcaciones, o como una especie de proceso de morfogénesis? Si éste fuese el caso, ¿cuáles serían los parámetros bifurcacionales? (Wiggins 1990, Hale and Koçak 1991).

1.5 Modelos vs Modeladores: Una Entrevista a Dios

¿Será muy impertinente e irreverente hacerle algunas preguntas a Dios acerca de su proceso de creación? Será que, si pregunto: ¿desencadenaré la ira del Señor?.

¿Por qué, Dios, a lo largo de tu creación, has ido, sistemáticamente, construyendo un recubrimiento (Munkres J 1975) disjunto del Universo, que va compartimentalizando el universo en subconjuntos disjuntos? Esto tiene ventajas, como la sencillez, pero crea algunos problemas posteriores de muy difícil solución. Pasemos revista: primero creaste

los cielos y la tierra, luego creaste la luz y separaste la luz de las tinieblas, luego identificaste y separaste los gases del resto de los componentes de la Tierra, luego separaste los mares de los componentes secos de la Tierra, y así sucesivamente. Ahora bien, separado todo de todo, en compartimientos disjuntos, ¿qué pasa con el agua?, por ejemplo. El agua, lo más débil entre lo débil, siempre plantea grandes problemas. Si está muy caliente, le toca estar en el cielo. Si está templada, le toca estar en el mar. Si está muy fría le tocaría estar en lo seco. Pero agua es agua, no?. Su esencia es independiente de su estado, no? ¿Cómo es eso, entonces, que a la misma esencia le puede tocar estar en tres compartimientos disjuntos? Peor aun, siendo disjuntos los compartimientos de tu creación, cómo cambiaría el agua de compartimiento al cambiar de estado?

Será, Dios, que tú creaste un universo y que quién registró y describió posteriormente tu creación, i.e., el redactor de ese documento que debía registrar tu creación, no entendió bien lo que le revelaste, y que luego, en realidad, escribió lo poco que pudo entender y recordar de todo lo que le contaste? ¿Algo así como lo que sucede con las guías de Venezuela de Valentina Quintero, que son muy buenas en espíritu y recomendaciones, pero que parecieran escritas en base a recuerdos luego de regresar de sus viajes, y pueden contener errores de coordenadas de cientos de kilómetros?

Dios, por favor, podrías decirme cuándo y cómo creaste el concepto de variedad diferenciable (Boothby, 1975)? Eso fue genio e ingenio puro. ¿Cómo se te ocurrió? ¿Por qué no aparece ese maravilloso invento reflejado en la metáfora abrahámica de la creación, pero lo encuentra uno por todas partes en tu creación? Los recubrimientos abiertos en las variedades no son disjuntos. Los sistemas de coordenadas locales permiten la traducción y comunicación entre los elementos de cartas no disjuntas, y a través de ellas entre cualquier par de puntos de la variedad. Esto nos lleva inevitablemente a considerar el papel que desempeña el modelador en la creación de los modelos, y con ellos a la creación de realidades conceptuales, o como dicen contemporáneamente los comunicadores sociales: a la creación de matrices de opinión, que pueden o no reflejar fiel y cabalmente la realidad.

1.6 El Verbo y los Lenguajes

Si para algo debería servir el ejercicio de modelaje de algunos aspectos relevantes de la metáfora creacionista judeo-cristiana hecho en la sección anterior, es para resaltar el papel de la palabra, del “verbo”, de los lenguajes, en la acepción más general y abstracta de esta palabra, en el modelado de conceptos y sistemas de conceptos. Bajo esta óptica, podríamos asumir que los lenguajes del universo primigenio serían los de la música, la pintura, la literatura y la ciencia. Este postulado queda reconocido y plasmado en la familia de obras colectivamente denominadas *En el Principio era el Verbo*. La obra *En el Principio era el Verbo: Música + Literatura + Matemáticas*, cuyo original se muestra en la Fi-

gura 6, terminó convertida en envoltorio de un delicioso chocolate oscuro, 70 % cacao, saborizado con sarrapia guayanesa, creado por el Maestro Chocolatero Giovanni, de la firma Chocolates Mantuano, a principios de 2016 (<http://www.imgrum.net/tag/Mantuano>).

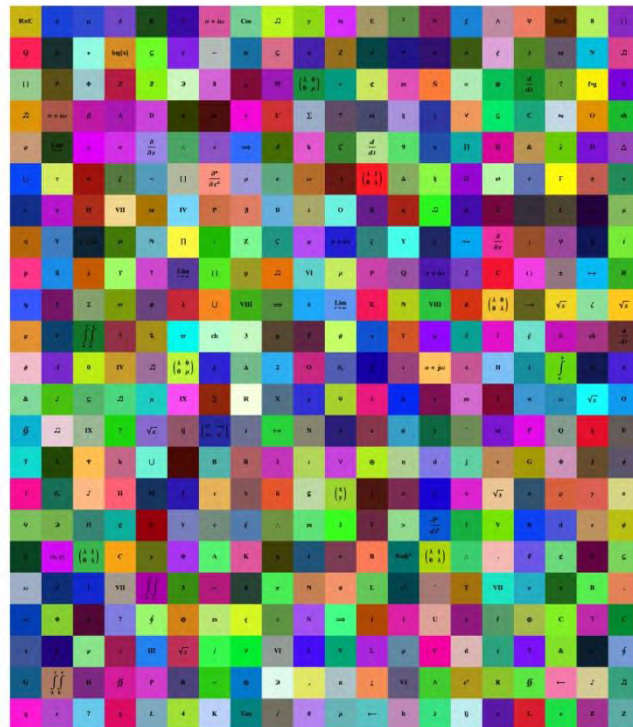


Figura 6. En el Principio Era el Verbo: Música + Literatura + Matemáticas.

Las imágenes de la serie *En el Principio Era el Verbo* pueden ser pensadas como mosaicos cuya organización espacio-temporal es determinística y cuyas teselas son aleatorias, es decir, cada imagen es una trayectoria de un sistema dinámico estocástico a tiempo-discreto.

2 El Tao (Camino) Te (Virtud) King (Clásico)

El *Tao Te King* de Lao Tse, o Dao De Jing (DDJ) de Lao Zi, en pinyin, el libro fundamental de los taoístas, siempre ligados íntimamente al desarrollo de las ciencias físico-matemáticas en la larga historia de China, debería ser considerado y estudiado como una obra fundamental por todos los dedicados al estudio de los modelos de la naturaleza, y no sólo por los que se dedican a disciplinas del ámbito humanístico, como la literatura y la filosofía, o disciplinas ligadas a la dinámica social como la política, la diplomacia, la conducción del estado y las artes de la guerra.

Se atribuye la autoría del DDJ al filósofo chino Lao Zi (571-472 a. C.), el fundador del Taoísmo, nacido en la actual provincia de Henan, en China. Lao Zi era el encargado de la biblioteca y los archivos de la corte imperial en el período de los Zhou, y dejó la corte cuando ésta entró en decadencia. Según narra la leyenda, Lao Zi dejó Luoyang para

dirigirse al Oeste, pero fue detenido por Yin Xi, el cuidador del paso de Hangu, en el borde noroccidental del imperio, quien le solicitó que, antes de abandonar el Imperio, dejase por escrito el compendio de su sabiduría. Lao Zi escribió un pequeño libro de 5000 caracteres que entregó a Yin Xi, quien se convirtió en su primer discípulo. Este libro originalmente fue denominado el Laozi, y fue en el siglo II d. C., cuando ya se lo reconocía como un clásico de la literatura china, que se comenzó a denominarlo el Dao (Camino) De (Virtud) Jing (Clásico), (Xu 2005, Wang 2010). El DDJ, luego de la Biblia cristiana, es el libro más traducido, publicado y estudiado, en la historia de la humanidad. De él existen múltiples versiones en chino y cientos de traducciones a muchos idiomas. De acuerdo a estudios arqueológicos, el original más antiguo hasta hoy conservado es una de las versiones en seda de Mawangdui, que data del siglo III a. C. (Wang 2010).

El DDJ no es un libro lineal, organizado, a la usanza occidental, en capítulos dedicados a temas puntuales bien delimitados. Al contrario, aborda diversos aspectos de la realidad, que los expertos han venido identificando, estudiando y organizando de diversas maneras, para diversos propósitos. Sin embargo, su propia estructura revela un modelo del mundo, una cosmovisión de conjunto, donde se dan grandes superposiciones de contenido entre los diversos capítulos. Esto lleva al estudioso del DDJ a tener que releer el libro muchas veces, si lo que se desea es, por ejemplo, recopilar y reunir conceptualmente, los versos del DDJ dedicados a algún tema particular: ¿qué es el Tao?, ¿cuáles son las propiedades estructurales del Tao?, ¿cuál es la visión taoísta sobre el origen del Universos?, ¿cuáles son los principios que rigen la buena acción de un gobernante?, ¿qué es un conflicto y cómo manejarlo?, etc.

El DDJ consta de 81 capítulos, dentro de los cuales los Capítulos 1, 4, 6 y 25 están dedicados a la esencia del Tao, los Capítulos 5, 14, 35 y 21 enumeran sus características, y los Capítulos 42, 32, 34 y 39 describen el origen del universo y de todo lo existente (Wang 2010). En lo que concierne a este trabajo, dedicado al modelado de conceptos y sistemas de conceptos, bajo la óptica de los sistemas dinámicos, dos son nuestros temas primordiales de interés: ¿qué es el Tao y cuáles son características? y ¿cómo fue el origen del Universo en la cosmovisión taoísta?

3 Modelos vs Realidades

El Dao De Jing comienza con un par de versos crípticos que: (i) marcan la diferencia conceptual existente entre la realidad y los modelos de la realidad, y (ii) afirman la imposibilidad de aprehender el Tao mediante palabras. En la traducción al español, de la versión inglesa de John Wu (Lao Tse 1961) se lee:

*“Del Tao se puede hablar, pero no del Tao eterno.
Pueden nombrarse los nombres, pero no el
Nombre eterno”.*

mientras que en la traducción al español, de traductor desconocido, recogido por la Sociedad Taoísta de China (Lao Zi 2007) se lee:

*“El Tao que puede ser expresado no es el verdadero Tao.
El nombre que se le puede dar no es su verdadero nombre”.*

A su vez, la traducción de Arthur Waley, también recogida por la Sociedad Taoísta de China (Lao Zi 2007) dice:

*“The Way that can be told of is not an Unvarying Way;
The names that can be named are not unvarying names”.*

mientras que la traducción (Wang 2010) del DDJ, de la versión en seda de Mawangdui, descubierta en 1973, reza:

*“The Dao that can be told is not the constant Dao.
The Name that can be named is not the constant Name”.*

La traducción inglesa de Xu (Xu 2006), de quien se dice es el único experto en el mundo capaz de traducir poesía china al inglés y el francés, del DDJ dice:

*“The divine law may be spoken of,
but it is not the common law.
Things may be named,
but names are not the things”.*

Como puede verse, cada traducción del DDJ, es un modelo de un DDJ original chino, suponiendo que tal cosa exista, o peor aun, es un modelo en un tercer idioma, de otra traducción previa del DDJ a un segundo idioma. Añadamos a esto que, tal como el propio DDJ advierte, cada referencia verbal al Tao constituye, per se, un modelo del Tao, esencialmente incapaz de atrapar y expresar la esencia última del Tao.

¿La incapacidad de aprehender la realidad a través de modelos particulares, necesariamente parciales e incompletos, significa que debemos abandonar la búsqueda y el proceso de perfeccionamiento progresivo de los modelos? La respuesta a esta pregunta podría ser la dada por Turing (Turing 1952) en su famoso trabajo sobre las bases químicas de la morfogénesis: *“In this section a mathematical model of the growing embryo will be described. This model will be a simplification and an idealization, and consequently a falsification. It is to be hoped that the features retained for discussion are those of greatest importance in the present state of knowledge”*. Ciertamente, para científicos y tecnólogos, los modelos constituyen parte esencial de los paradigmas de adquisición de conocimiento sobre la naturaleza, y de entrada se los considera limitados y perfectibles, tal como lo plantea implícitamente Turing, en la cita anterior.

Cada vez que leo el DDJ, en los idiomas en que puedo hacerlo, no deja de maravillarme que ese personaje, histórico o no, denominado el Viejo (Lao) Maestro (Zi) por la tradición cultural china, haya sido capaz de formular la distin-

ción existente entre modelo y realidad, tan sintética y claramente, hace ya más de 2000 años, y que tuviese la claridad conceptual para comenzar diciéndole a sus futuros lectores, que lo primero que deben tener claro al leer su librito, es que no se hablara del Tao verdadero, sino de diversos modelos del Tao. Eso convierte al DDJ, quizá, en el primer texto de modelaje de conceptos y sistemas en la historia de la humanidad.

4 El Tao y sus características

Si se pretende representar al Tao como un sistema dinámico $T: J \times M \rightarrow M$, debemos considerar tres elementos: el dominio J del tiempo, el conjunto M de soporte de la acción del Tao y la aplicación T que representa al Tao.

Las características esenciales del Tao: indefinido, completo, eterno, silencioso, ilimitado, único, inmutable, omnipresente, invisible, de origen desconocido, inaprehensible, padre de las cosas, se guía por sus propias leyes, etc., se resumen en los Capítulos 25 y 4 del DDJ (Lao Tse 1961).

Dado que, para los taoístas, el Tao es un ente “eterno”, “constante”, “que parece existir antes que Dios”, “que nació antes del origen del universo” (Xu 2006), asumiremos que el tiempo t existe, es continuo, y vive en $J = (-\infty, \infty)$. Sólo supondremos adicionalmente que J es un conjunto ordenado.

5 El Origen del Universo en la Cosmovisión Taoísta

Análogamente a como el Génesis bíblico sintetiza la metáfora judeo-cristiana sobre el origen del universo, el Dao De Jing (Lao Tse 1961) recoge, en su Capítulo 42, la correspondiente metáfora taoísta, una abstracción matemática minimalista, interesante y sugestiva:

“El Tao dio a luz al Uno, el Uno dio a luz al Dos, el Dos dio a luz al Tres, el Tres dio a luz a las innumerables cosas”.

La cosmovisión taoísta distingue tres eras distintas del universo. La primera era del universo es la Era Caótica, controlada por Yuanshi Tianzun. En ella el Tao no se ha manifestado, nada ha asumido forma todavía, nada se ha manifestado. La Figura 7, perteneciente a la serie de imágenes colectivamente denominadas Caos Primigenio, muestra una metáfora del espacio M de soporte del universo durante esa Era Caótica.

En $t = 0$ el Tao engendra al Uno, el Tao se pone de manifiesto como Ling Bao Tianzun, y bajo esta advocación dominará la Era Hongyuan, o segunda era, del universo. El escenario para la entrada en escena de Ling Bao Tianzun se modela, en la Figura 8, como una “catástrofe” que transforma abruptamente la geometría del universo. Con ello comienzan a emerger objetos y conceptos aislados, sin posibilidad de evolucionar, ni de interactuar unos con otros. En la terminología habitual de sistemas, ésta es una etapa de

identificación y reconocimiento de la existencia de objetos y conceptos, por sí mismos. Esto se representa en la Figura 9, donde la imagen alegóricamente recoge algunas conceptos y características yin.

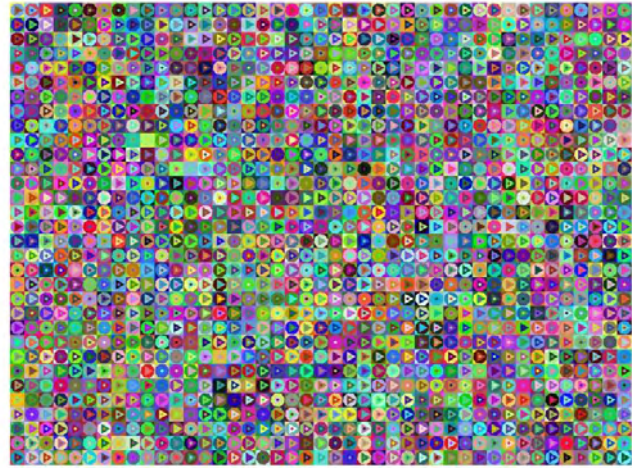


Figura 7. Imagen perteneciente a la serie Caos Primigenio. Una metáfora del universo en la Época Caótica, regulado por Yuanshi Tianzun.

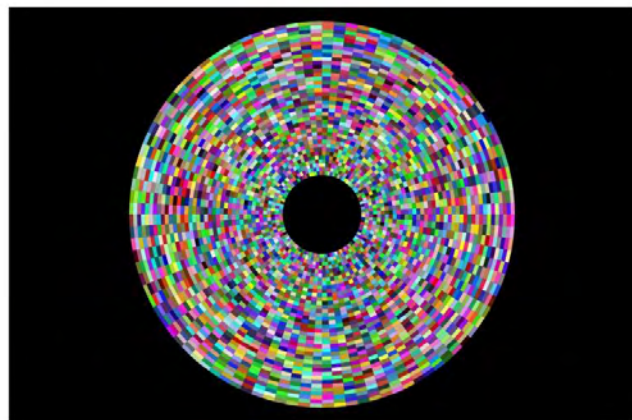


Figura 8. Metáfora de la primera manifestación identificable del Tao: un cambio catastrófico en la geometría del espacio. Esta catástrofe marca el origen del universo manifestado.

En $t = T_1$, el Uno engendra al Dos, Figura 10, comienza la Época Primordial o tercera era del universo, el yin y el yang emergen como opuestos complementarios y todo en el universo comienza a evolucionar. La Época Primordial es regida por el Maestro Supremo Lao, quien actúa como un distribuidor del Tao en el universo y posteriormente entre los seres humanos. El Maestro Supremo Lao eventualmente reencarnará en Lao Zi, el fundador del taoísmo.

Quizá la forma más sencilla de modelar al Tao, como un sistema dinámico, sea concatenar temporalmente tres flujos a tiempo-continuo $\Phi(k, t, x): (a[k], b[k]) \times M[k] \rightarrow M[k]$, para $k \in \{1, 2, 3\}$. Así, el flujo $\Phi(1, t, x)$ modelaría el universo en el intervalo de tiempo $(-\infty, 0]$, correspon-

diente a la Era Caótica, $\Phi(2, t, x)$ sería el modelo del universo en Época Hongyuan, definida para $t \in (0, T_1]$, donde T_1 es el momento en el que el Uno engendra al Dos, i.e., el momento en el que se reconoce la diferenciación del yin y el yang como fuerzas opuestas complementarios. $\Phi(3, t, x)$ sería el modelo del universo en el intervalo (T_3, ∞) , donde T_3 es el instante cuando el Dos engendra al Tres, dando inicio a la evolución, Figura 11.

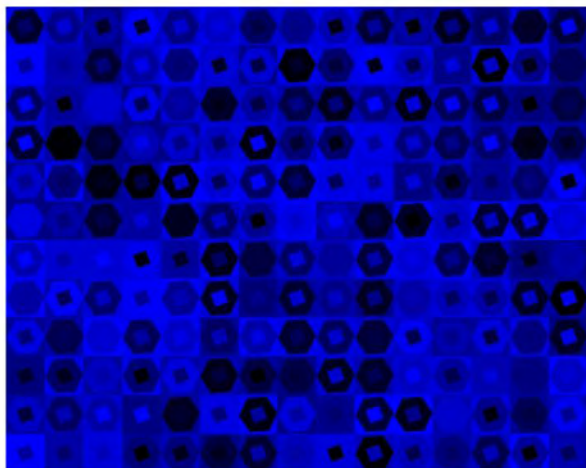


Figura 9. Ling Bao rige la Época Hongyuan, donde se inicia la diferenciación de objetos y conceptos.

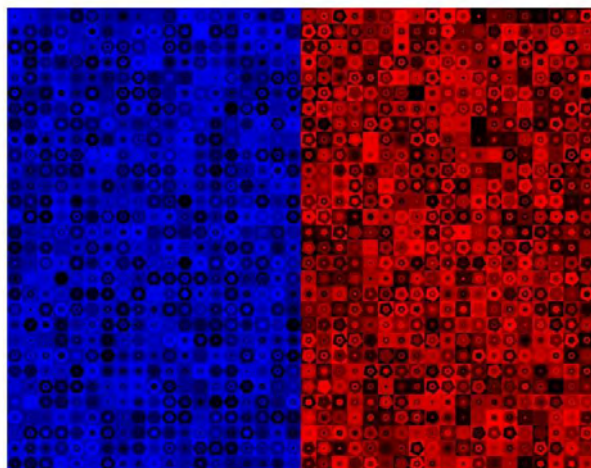


Figura 10. Con la manifestación del Maestro Supremo Lao comienza la Época Primordial, cuya primera evidencia es la emersión de dualidades yin-yang.

Si se nos permite metaforizar todavía un poco más, y restringimos el universo al de los sistemas dinámicos lineales invariantes en el tiempo, en la Era Caótica, los elementos de los sistemas dinámicos forman parte desestructurada de la sopa caótica primigenia no diferenciada; el período Hongyuan corresponde a la identificación de los sistemas de primer orden como entes autónomos; la Era Primordial comienza con la identificación de los sistemas de segundo orden, como sistemas con dos estados distintos. El evento

trascendental de la Era Primordial se produce cuando el Dos engendra el Tres, es decir, cuando los experimentos de interconexión de los estados generan la estructura emergente asociada a los sistemas con autovalores complejos conjugados. El Dos engendra al Tres, y con ello se da inicio a la generación de las diez mil formas, cuando se prueba que las diez mil formas pueden ser construidas a partir de estructuras adecuadas de sistemas de primer orden y sistemas de segundo orden con autovalores complejos conjugados.

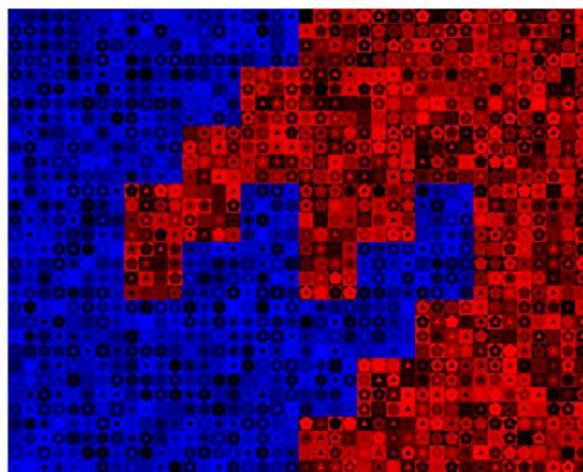


Figura 11. En búsqueda del Taiyitu. El Dos engendra al Tres estará asociado a alteraciones en las simetrías locales, que induzcan dinámicas emergentes repetitivas.

6 Paradigmas del Modelado de Sistemas Dinámicos

Existen dos paradigmas básicos para modelar sistemas dinámicos: (i) se los modela mediante ecuaciones integrodiferenciales, diferenciales, en diferencias, etc., obtenidas a partir de las leyes constitutivas, si se las conoce, de los sistemas físicos considerados, o (ii) se los modela mediante flujos. La versión más primitiva del modelaje por flujos, a tiempo-discreto, se hace al construir una tabla de mediciones de campo o de laboratorio.

Sea $\mathbb{R}$ el grupo conmutativo continuo de los números reales, y sea M una variedad diferenciable (Boothby 1975). Se dice que $\Phi: \mathbb{R} \times M \rightarrow M$ es un flujo si: (i) $\Phi(0, x) = x$, $\forall x \in M$, (ii) $\Phi(t, \Phi(s, x)) = \Phi(t + s, x)$, $\forall t, s \in \mathbb{R}$ y $\forall x \in M$ (Arnol'd 1992). Como al grupo conmutativo continuo $\mathbb{R}$ se lo piensa como un modelo del eje del tiempo, se dice que Φ es un sistema dinámico, o un flujo, a tiempo continuo.

Existen múltiples variantes de la definición de sistema dinámico. Si en la definición anterior se sustituye al grupo conmutativo continuo $\mathbb{R}$, por el grupo conmutativo discreto $\mathbb{Z}$ de los números enteros, se dirá que el sistema dinámico resultante $\Phi: \mathbb{Z} \times M \rightarrow M$ es un sistema dinámico, o un flujo, a tiempo-discreto.

La Figura 9 muestra un ejemplo de un sistema dinámico a tiempo-discreto. En efecto, si lee esa imagen en clave oc-

cidental, de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo, podría asimilarla a un mosaico constituido por 180 teselas cuadradas consecutivas, cada una de las cuales contiene un hexágono y un cuadradito rotado encajados en ella. Dado que la geometría de cada tesela es la misma, para describir cada una de ellas, bastaría con especificar los tonos de azul del cuadrado de fondo, del hexágono y del cuadradito rotado, a los que denotaremos por $\mathbf{a}_1(\mathbf{k}), \mathbf{a}_2(\mathbf{k}), \mathbf{a}_3(\mathbf{k}) \in [0, 1]$, donde $1 \leq \mathbf{k} \leq 180$. Así, el mosaico de la Figura 9 es el sistema dinámico a tiempo-discreto $\Phi: \mathbb{Z} \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$, $\Phi(\mathbf{k}) = (\mathbf{a}_1(\mathbf{k}), \mathbf{a}_2(\mathbf{k}), \mathbf{a}_3(\mathbf{k}))$, que en el instante $\mathbf{k}$ describe la tesela cuyo cuadrado de fondo es color $\mathbf{a}_1(\mathbf{k})$, el hexágono es color $\mathbf{a}_2(\mathbf{k})$ y el cuadradito rotado es color $\mathbf{a}_3(\mathbf{k})$.

El modelado de sistema dinámicos, como flujos, es más general, flexible y adaptado a la representación de sistemas sociales, históricos, o artísticos, pero no ha sido suficientemente explotada es esas disciplinas. Nuestra intención en este trabajo es difundir este paradigma de pensamiento, para su conocimiento y uso como aparato de modelaje conceptual.

Referencias

- Arnol'd V, 1992, Ordinary Differential Equations, Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Boothby W, 1975, An Introduction to Differentiable Manifolds and Riemannian Geometry, Academic Press, New York, USA.
- Hale J and Koçak H, 1991, Dynamics and Bifurcations, Springer-Verlag, New York, USA.
- Hirsch M and Smale S, 1974, Differential Equations, Dynamical Systems, and Linear Algebra, Academic Press, New York, USA.
- Lao Tse, 1961, Tao Te King, Versión de John Wu, EDAF, Madrid, España.
- Lao Zi, 2007, Tao Te Ching, Edición Multilingüe, China Religious Cultural Communication Association and Chinese Taoist Association, Beijing, China.
- Munkres J, 1975, Topology A First Course, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, USA.
- San Juan, 1960, El Santo Evangelio según San Juan, en La Santa Biblia, Antiguo y Nuevo Testamento, Antigua versión de Casiodoro de Reina (1569), Sociedades Bíblicas Unidas, Ciudad de México, México.
- Turing AM, 1952, The Chemical Basis of Morphogenesis, Philos. Trans. Royal Soc., London, Ser. B, Vol. 237, 37-72.
- Wang Keping, 2010, the Classic of the Dao. A New Investigation, Foreign Languages Press, Beijing, China.
- Wiggins S., 1990, Introduction to Applied Nonlinear Dynamical Systems and Chaos, Springer-Verlag, New York, USA.
- Xu Y, 2006, Laws Divine and Human, and Pictures of Deities, China Intercontinental Press, Beijing, China.
- [https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamical_system_\(definition\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamical_system_(definition)). Fecha de consulta: 25 septiembre 2015.

Agradecimiento

Mi profundo agradecimiento al Prof. Raúl Hernández, del Departamento de Diseño Gráfico de la Escuela de Artes Visuales de la Facultad de Arte de la ULA, sin cuyo constante estímulo y consejo este trabajo no existiría.

Rodríguez-Millán, Jesús: Ingeniero Electrónico de la USB y MSc. en Matemáticas de la UCV, Caracas, Venezuela. PhD de la Universidad Técnica de Budapest (BME), Hungría. Profesor Titular, Miembro Fundador del Grupo de Sistemas Dinámicos de la Facultad de Ingeniería y Coordinador de la Cátedra Libre CATAO: Diálogos Científico-Artístico-Tecnológicos entre Asia y Occidente, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Los Andes (ULA), Mérida. Miembro del Grupo de Investigación GAMAD de la Facultad de Arte de la ULA, Cinturón Negro en Kung Fu Estilo Grulla Blanca, Escuela Superior de Kung Fu de Venezuela, Sede Mérida.