

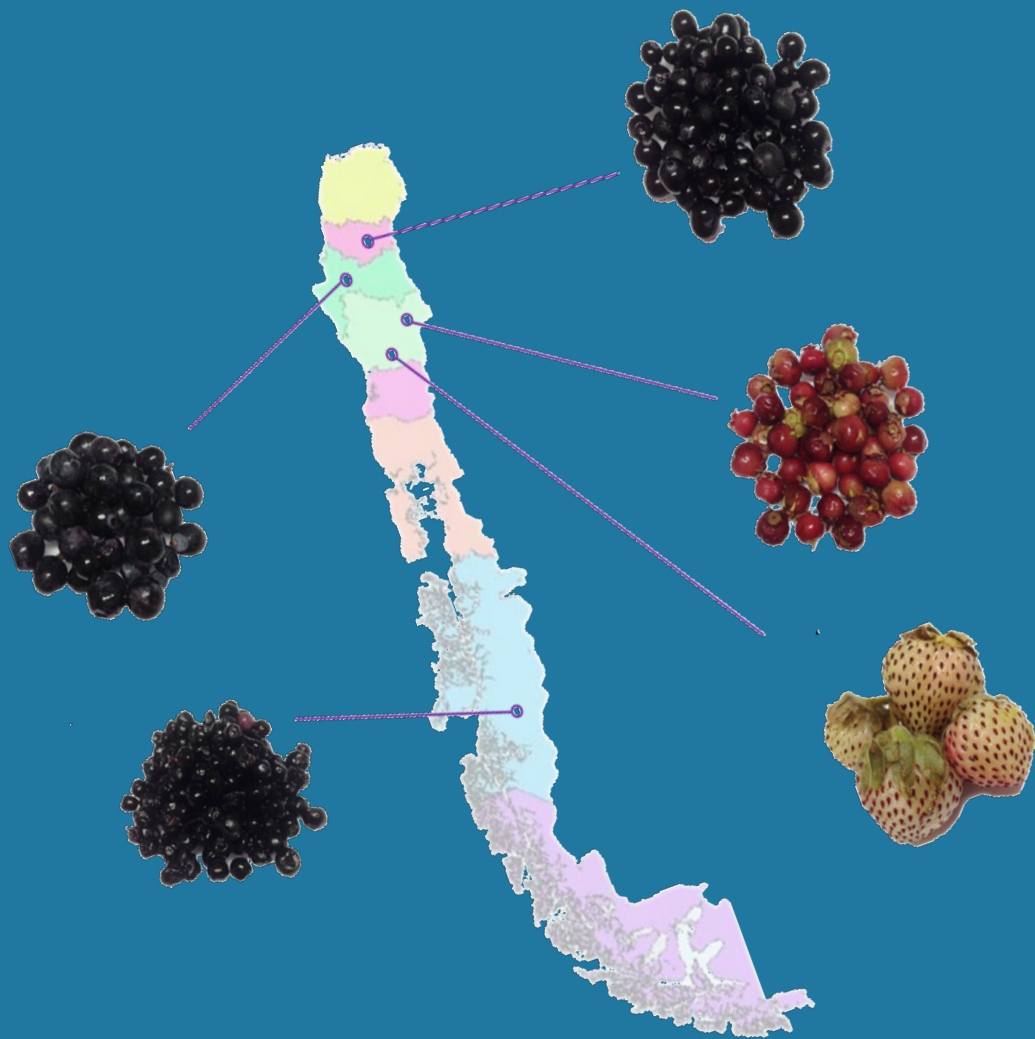
# Perfiles

Perf: Número 22

Vol. 2 - 2019

ISSN: 2477-9105

Julio - Diciembre 2019



- *Física Aplicada*
- *Ciencias Biológicas*
- *Ciencias de la Salud*
- *Química Aplicada*
- *Matemática Aplicada*
- *Energías Alternativas*



### **Autoridades de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo**

Ing. Byron Ernesto Vaca Barahona Ph.D.  
Rector

Dra. Gloria Elizabeth Miño Cascante Ph.D.  
Vicerrectora Académico

Ing. Luis Rafael Fiallos Ortega Ph.D.  
Vicerrector de Investigación y Posgrado

Dra. Rosa Del Carmen Saeteros Hernández Ph.D.  
Vicerrectora Administrativo

Ing. Hugo Moreno A., Ph.D.  
Director Instituto de Investigaciones

Revista Internacional Arbitrada  
Distribución libre

### **CORRESPONDENCIAS Y SUSCRIPCIONES**

Revista Perfiles  
Panamericana Sur, km 1½  
Riobamba, Ecuador  
Telef.: (593) (03) 2998200 ext. 161  
e-mail: [revistaperfiles@epoch.edu.ec](mailto:revistaperfiles@epoch.edu.ec)

PERFILES (ISSN 2477-9105) es una revista científica semestral publicada por la  
Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

ESPOCH  
Riobamba – Ecuador  
Año XIX  
Número 21

## CUERPO EDITORIAL

### EDITOR

Celso Guillermo Recalde Moreno.  
Escuela Superior Politécnica de Chimborazo  
Facultad de Ciencias (Chimborazo, Ecuador). crecalde672000@yahoo.com

### CO EDITOR

Manuel Morales Yuste.  
Universidad de Granada  
Facultad de Farmacia (Granada, España). manumorayus@hotmail.com

## COMITÉ EDITORIAL

Elio Giroletti  
University of Pavia (Pavia PV, Italia). Email: elio.giroletti@unipv.it

Sabino Menolasina  
Universidad de los Andes  
Facultad de Farmacia y Bioanálisis (Mérida-Venezuela). Email: menolasina1960@gmail.com

Benito del Castillo García  
Universidad Complutense de Madrid  
Académico Numerario de la Real Academia de Farmacia (Madrid, España). Email: b.delcastillo@academiadefarmacia-castillayleon.es

Salvador González Carcedo  
Universidad de Burgos  
Facultad de Ciencias(Burgos,España). Email: salva@ubu.es

Andrés León Leal  
Universidad de los Andes  
Facultad de Farmacia y Bioanálisis (Mérida, Venezuela). Email: leonand@ula.ve

Plácido Moreno Beltrán  
Universidad de Sevilla  
Departamento de Manejo de Gestión Industrial.(Sevilla, España). Email: placidomorenobeltran@gmail.com

Francisco Morillas Márquez  
Universidad de Granada  
Facultad de Farmacia (Granada, España). Email: fmorilla@ugr.es

César A. Cisneros Ramírez  
Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría  
Centro de Estudios de Tecnologías Energéticas Renovables (La Habana, Cuba). Email: cesar@ceter.cujae.edu.cu

David Jaramillo Abril  
Universidad Nacional de Chimborazo  
Instituto de Ciencia e Innovación, Tecnología y Saberes (Chimborazo, Ecuador). Email: djaramillo@unach.edu.ec

Jorge L. Mírez Tarrillo  
Universidad Nacional de Ingeniería (Lima, Perú). Email: jmirez@uni.edu.pe

Carlos F. Ávila Vega  
Escuela Politécnica Nacional  
Facultad de Ingeniería Mecánica (Quito, Ecuador). Email: cavila67@caltech.edu

Jenny M. Moreno Mora  
Escuela Superior Politécnica de Chimborazo  
Facultad de Ciencias (Riobamba, Ecuador). Email: jennymorenom@yahoo.com

Washington N. Logroño  
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung-UFZ (Leipzig, Alemania). Email: vintilog@gmail.com

## COMITÉ CIENTÍFICO

### Director

Juan Marcelo Ramos Flores  
Escuela Superior Politécnica de Chimborazo  
Facultad de Ciencias (Riobamba, Ecuador). Email: jmarceloramos@gmail.com

### Miembros

Gerardo E. Medina Ramírez  
Universidad de los Andes  
Facultad de Farmacia y Bioanálisis (Mérida, Venezuela). Email: medinag47@gmail.com

Adriana C. Rincón Alarcón  
Universidad de los Andes  
Facultad de Farmacia y Bioanálisis (Mérida, Venezuela). Email: rinconadri@yahoo.com

Morella L. Guillén Ferraro  
Universidad de los Andes  
Facultad de Farmacia y Bioanálisis (Mérida, Venezuela). Email: morellaguillen@hotmail.com

José Mejía López  
Pontificia Universidad Católica de Chile  
Facultad de Física (Santiago, Chile). Email: jmejia@puc.cl

Rubén Mario Caffera  
Universidad de la República  
Facultad de Agronomía (Montevideo, Uruguay). Email: rmcaffera@yahoo.com

John Martin Evans  
Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Arquitectura (Buenos Aires, Argentina). Email: evansjmartin@gmail.com

Silvia de Schiller  
Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Arquitectura (Buenos Aires, Argentina). Email: sdechiller@gmail.com

Natali Alejandra Chávez Oleas  
Ministerio de Electricidad y Energía Renovable  
Dirección de Aplicaciones Nucleares (Quito, Ecuador). Email: natali.chao@gmail.com

Freddy Benalcázar  
Hospital José Carrasco Arteaga (Cuenca, Ecuador). Email: f.benalcazar@yahoo.es

Robert Guzmán  
Universidad de la Frontera  
Departamento de Ciencias Físicas (Temuco, Chile). Email: robert.guzman@ufrontera.cl

### Revisor Texto en Inglés

Jorge Juan Villarroel Santillán. Email: jjvillarroels@outlook.com

### Diseño, Diagramación, Maquetación

Luis Mullo Chicaiza. Email: luis\_mulloch@yahoo.com

Carina Yaucán Villa. Email: carina\_yaucan@yahoo.com

## CONTENIDO

|                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>DESARROLLO DE UNA FUNCIÓN EN MATLAB PARA EL CAMBIO DE BASE DE UN ESPACIO VECTORIAL</b><br>Francisco Carreras García.....                                                                                                             | 4  |
| <b>OBTENCIÓN DE PRODUCTOS FRUTÍCOLAS DESHIDRATADOS; TOMATE DE ÁRBOL (<i>CYPOMANDRA BETACEA</i> L) Y GUAYABA (<i>PSIDIUM GUAJABA</i> L), MEDIANTE EL EMPLEO DE UN SECADOR SOLAR CON COLECTOR PLANO</b><br>Miguel Enriquez.....           | 12 |
| <b>ESTUDIO DEL METABOLOMA EN EL ANTAGONISMO MICROBIANO A TRAVÉS DE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA CON ALGORITMOS QUIMIOMÉTRICOS</b><br>Bolívar Chalén, Cristian Quiroz, Noroska Salazar, Cristóbal Domínguez, Jenny Rodríguez .....              | 20 |
| <b>ESTIMACIÓN DE UN MODELO ECONÓMICO QUE RELACIONA EL DELITO DE CONTRABANDO CON LA DEVALUACIÓN DEL PESO COLOMBIANO Y SOL PERUANO</b><br>Mauricio Abril, Nancy Chariguamán.....                                                          | 26 |
| <b>NUEVAS FUENTES DE ANTIOXIDANTES NATURALES: CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS BIOACTIVOS EN CINCO FRUTOS NATIVOS DE CHILE</b><br>María Romero, Macarena Farías, Pamela Jara, María López, Felipe Noriega, Belén Vera.....                 | 34 |
| <b>EVALUACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO A BASE DE POLIESTIRENO EXPANDIDO RECICLADO</b><br>Mabel Parada, Tanya Cárdenas, Paul Palmay, Danielita Borja, María Ramos.....                                                          | 42 |
| <b>CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE CONTENERIZACIÓN DE LA CIUDAD DE RIOBAMBA MEDIANTE ANÁLISIS MULTIVARIADO</b><br>Lesly Díaz, Elsa Pilataxi, César Puente, Janneth Gallegos, Jenner Baquero, Janneth Jara.....                           | 49 |
| <b>SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL USANDO SOLUCIÓN ACUOSA DE MONOETANOLAMINA</b><br>Hernán Tixi, Natali Barahona.....                                                                                            | 56 |
| <b>EFICIENCIA DE MEDIDOR DE INTERFASE TIPO BOYA EN SEPARADOR TRIFÁSICO DE CRUDO-AGUA-GAS</b><br>Gloria Miño, Juan Córdova, Janneth Viñan, Daniela Llanos, Christian Romero.....                                                         | 64 |
| <b>EVALUACIÓN DEL SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA A LOS TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE</b><br>Carlos Medina, Fernando Marcial, Andrés Beltrán, Marco Bravo, Daniel Chuquín.....                                                | 71 |
| <b>DESARROLLO DE UNA FORMULACIÓN PARA LA CURTICIÓN DE PIEL CAPRINA CON ÁCIDO HÚMICO Y TARA</b><br>Diego Barzallo Granizo, Mabel Parada Rivera, Cesar Puente Guijarro, Cumandá Carrera Beltrán, Juan Ramos Flores.....                   | 78 |
| <b>UNA TÉCNICA DE AGRUPACIÓN ROBUSTA PARA UN ENFOQUE BIG DATA: CLARABD PARA TIPOS DE DATOS MIXTOS</b><br>Víctor Morales-Oñate, Bolívar Morales-Oñate.....                                                                               | 87 |
| <b>DESARROLLO DE UN BANCO DE PRUEBA PARA COLECTORES SOLARES DE AGUA CON TUBOS AL VACÍO: ANÁLISIS DE FUNCIONAMIENTO Y COMPARACIÓN CON DISPOSITIVOS COMERCIALES</b><br>Gladys Urquiza Buenaño, Ángel Llerena Cruz, Ana Cushpa Guamán..... | 98 |

# DESARROLLO DE UNA FUNCIÓN EN MATLAB PARA EL CAMBIO DE BASE DE UN ESPACIO VECTORIAL

## Development of a function in MATLAB for the change of basis of a Vector Space

Francisco Carreras García

Facultad de Ciencia/Escuela de Física y Matemática, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH), Riobamba (Ecuador)

[francisco.carreras@espoch.edu.ec](mailto:francisco.carreras@espoch.edu.ec)

### Resumen

En este trabajo desarrollamos una función en MATLAB para el cálculo del cambio de base en un Espacio Vectorial, este es un tema fundamental en un curso de Álgebra Lineal que debido a su complejidad debemos decir que se le ha prestado poca atención en la investigación en educación matemática. En el cambio de base por ser el cálculo muchas veces bastante tedioso, solo se hacen en el aula de clase ejemplos en  $\mathbb{R}^2$  y con la función "cbase2(A,B)" que hemos desarrollado para cambiar de una base a otra, la dimensión del Espacio Vectorial no es una restricción. Se muestra la versatilidad de MATLAB para hacer cálculos para comprobar fácilmente los resultados obtenidos de forma manual en el ejemplo 2. Podemos concluir que esta función permitirá aligerar los cálculos en el aula de clase y sería bueno hacer una nueva investigación para comprobar su versatilidad en un curso de Álgebra Lineal.

**Palabras claves:** Álgebra Lineal, Espacio Vectorial, Cambio de base, MATLAB.

### Abstract

In this work we develop a function in MATLAB for the calculation of change of basis in a Vector Space, this is a fundamental issue in a Linear Algebra course that due to its complexity we must say that little attention has been paid in education research math. In the change of basis due to the calculation, which is often quite tedious, only examples in  $\mathbb{R}^2$  are made in the classroom and with the function "cbase2 (A, B)" that we have developed to change from one basis to another, the dimension of the Vector Space is not a restriction. It shows the versatility of MATLAB to make calculations to easily check the results obtained manually in the example 2. We can conclude that this function will allow to lighten the calculations in the classroom and it would be good to do a new investigation to check its versatility in a Linear Algebra course.

**keywords:** Linear Algebra, Vector Space, Change of basis, MATLAB

**Fecha de recepción:** 06-08-2018

**Fecha de aceptación:** 17-06-2019

## I. INTRODUCCIÓN

El estudio y la enseñanza del Álgebra Lineal utilizando herramientas tecnológicas ha sido poco aprovechado por que los conceptos, en su mayoría, son muy teóricos. Sin embargo, tenemos conceptos como las matrices, sistemas de ecuaciones, autovalores que necesitan, según la dimensión de los mismos, un cálculo más laborioso

y en algunos casos extenso, lo cual si se hace sin el uso de la tecnología puede llevar al aburrimiento del estudiante y por lo tanto la falta de interés en su aprendizaje.

Por este último motivo es que el objetivo de este artículo es desarrollar una

función en MATLAB para el cálculo de la Matriz de cambio de base de un Espacio Vectorial, ya que este tema no es sencillo de enseñar y crea cierta dificultad en el estudiante para su aprendizaje.

Hemos utilizado la versión R2015a de MATLAB y programado en dicho software debido a la utilidad que tiene este lenguaje en las carreras de Ingeniería y a la facilidad para programar por la gran cantidad de funciones internas que reducen la programación. También, de alguna forma se quiere motivar a los estudiantes para que puedan desarrollar otras funciones que les ayuden en los cálculos que tengan que hacer en las diferentes asignaturas de matemáticas, así como mostrar a los docentes que desarrollando estas funciones pueden mejorar el proceso de enseñanza-aprendizaje en los conceptos matemáticos que requieran de cálculos que harían su entendimiento algo confuso.

El concepto de cambio de base no es fácil de explicar y su cálculo es bastante tedioso debido a la dimensión que tenga la matriz del Espacio Vectorial, sin embargo con la función que hemos desarrollado "**cbase2(A, B)**" mostramos la facilidad del cómputo realizado en MATLAB que el ejemplo que se presenta donde el cálculo manual es algo largo con la aplicación de la función el resultado es inmediato pudiéndose de alguna manera extender a Matrices de cualquier dimensión, es decir, a Espacios Vectoriales de mayor dimensión. De igual forma la comprobación de los resultados resultan bastante fáciles de hacer utilizando el MATLAB.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### LA ENSEÑANZA DEL ALGEBRA LINEAL

El Algebra Lineal actualmente es uno de los principales temas de estudio en los currículos de las Ingenierías, sin embar-

go, no se le presta el interés que el tema tiene. El Algebra Lineal es una rama de las matemáticas que estudia diferentes conceptos como vectores, matrices, sistemas de ecuaciones, transformaciones lineales, espacios vectoriales y las diversas propiedades que cada concepto comprenda. Dentro de los espacios vectoriales tenemos conceptos que son bastante abstractos como el de subespacio, las bases, las transformaciones lineales, los autovalores y los autovectores. El Algebra Lineal ha cobrado una mayor importancia con el desarrollo de las computadoras porque permiten hacer un número mayor de operaciones. Por lo general, la mayoría de las ciencias básicas y la computación requieren de los fundamentos que conforman el Algebra Lineal.

Una de las aplicaciones del Algebra Lineal la encontramos en el buscador Google [15], quien subraya que el éxito de Google se debe a un algoritmo llamado "Page Rank" que tiene mucho que ver con el Algebra Lineal. De igual forma el formato JPEG, de una imagen digital es una matriz, se indica en [15] que en el formato JPEG se divide la imagen en bloques 8x8 y se somete cada bloque a una transformación matricial ortogonal.

En 1997 Dubinsky [3] publicó un artículo donde advertía que las dificultades que tienen los estudiantes con los conceptos de Algebra Lineal no pueden y no deben evitarse concentrándose en los aspectos computacionales de esta materia y eludiendo la abstracción, sin embargo, es de hacer notar que el aligerar los cálculos que se deben realizar permite dedicar una mayor cantidad de tiempo al razonamiento abstracto de los problemas.

Un concepto difícil de enseñar es el de base de un Espacio Vectorial, para el cual la investigación en educación matemática le ha dedicado poca atención [3]. Sin embargo, el aprendizaje de este concepto es fundamental en la estructura de los Espacios Vectoriales y se relaciona directamente con otros conceptos del Algebra Lineal como las Transformaciones Lineales.

Tratando de resaltar la dificultad que presenta el concepto de base, Oktac y Trigueros [11] señalan que aun cuando los estudiantes intentan articular las propiedades del concepto de base, no son capaces de verificar cuando un conjunto es base de un Espacio Vectorial, ni de coordinar los elementos conceptuales involucrados en su construcción. Esto nos hace pensar que al introducir el concepto de cambio de base presentará una mayor complejidad la realización de los cálculos correspondientes.

Una gran cantidad de procedimientos de Álgebra Lineal necesitan de cálculos largos y en algunos casos tediosos, tales como la inversa de una matriz para lo cual se usa el método de Gauss-Jordan, el cual también se puede utilizar para resolver un sistema de ecuaciones, sin embargo, para este último muchas veces, por la reducción de los cálculos, se usa el método de eliminación Gaussiana o método de Gauss. Otros procedimientos para los cual es difícil realizar las operaciones es el cálculo de autovalores y autovectores.

Por el motivo anterior es que se han desarrollado una serie de programas comerciales como MATLAB, MAPLE, DERIVE y de software libre como GEOGEBRA, SAGE, que se utilizan para aligerar los cálculos en la enseñanza de las matemáticas y que encuadran en los denominados Sistemas de Cálculo Algebraico (SCA). Sin embargo, aunque con algunos se puede reducir una matriz aplicando el método de Gauss-Jordan (DERIVE) y con otros se puede calcular el polinomio característico y los autovalores y autovectores (SAGE), ninguno de ellos tiene alguna función interna que permita el cambio de base de un Espacio Vectorial.

Las posibilidades simbólicas, numéricas y gráficas que ofrecen estos programas están provocando numerosos cambios en la enseñanza y aprendizaje de esta disciplina [8]. Según Guzmán [5] el uso de los SCA en el aula permite prescindir del esfuerzo rutinario de cálculo y esto puede favorecer a que el estudiante se dedique más a la exploración y el razonamiento de los problemas matemáticos que se le presentan.

El uso de los SCA está basado en la metodología: *la construcción del conocimiento matemático por medio de la exploración y la experimentación*. Esta es una metodología basada en la adquisición de aprendizajes por medio de la experimentación, la exploración y la observación del alumno en base a unos conocimientos previos y denominada aprendizaje significativo [1].

Una experiencia positiva ha tenido [12] al utilizar el programa DERIVE en la enseñanza de Álgebra Lineal, quien señala que el programa DERIVE ha permitido que los alumnos realicen con menos esfuerzo los cálculos repetitivos y rutinarios, así como no ha generado barreras adicionales para el aprendizaje de los principales contenidos de Álgebra Lineal. Por otra parte, [12] también señala que dicho programa ha sido un elemento motivador para el aprendizaje porque les ha facilitado el cálculo, lo cual

les ha permitido llegar al final en la resolución de muchos problemas.

Nosotros hemos escogido MATLAB para el desarrollo de una función para el cálculo de la matriz del cambio de base, porque el mismo es un programa diseñado para el uso de vectores y matrices, y ha desarrollado algunos algoritmos internos que realizan los cálculos de algunos conceptos del Álgebra Lineal, por ejemplo: el determinante de una matriz ( $\det(A)$ ), la inversa de una matriz ( $\text{inv}(A)$ ), el cálculo de los autovalores y autovectores y otros.

Por otra parte, MATLAB es un programa versátil y fácil de aprender, también nos permite establecer un balance entre la teoría y la práctica. Los estudiantes pueden aprender los conceptos teóricos en el aula de clase y luego pueden implementar y probar con MATLAB los conocimientos adquiridos. Muchas de las funciones necesarias para implementar los conceptos son funciones internas del programa y pueden ser llamadas desde el script y no tienen que implementarlas ellos mismos, pero en este último caso también se pueden construir algunas funciones por la facilidad de su lenguaje dinámico de programación.

## EL CONCEPTO DE CAMBIO DE BASE

El cambio de base es un concepto fundamental en la teoría de los espacios vectoriales, ya que involucra los conceptos de independencia lineal y combinación lineal. Comenzaremos viendo la definición de **Espacio Vectorial**, según [6]

Sea  $(K, +, \cdot)$  un cuerpo. Sea  $V$  un conjunto no vacío, sea  $+$  una operación en  $V$  y sea  $\cdot$  una acción de  $K$  en  $V$ . Se dice que  $(V, +, \cdot)$  es un  $K$ -espacio vectorial si se cumplen las siguientes condiciones:

- i.  $(V, +)$  es un grupo abeliano
- ii. La acción  $\cdot$ :  $K \times V \rightarrow V$  satisface:

- a)  $\alpha \cdot (v + w) = \alpha \cdot v + \alpha \cdot w$   
 $\forall \alpha \in K; \forall v, w \in V$
- b)  $(\alpha + \beta) \cdot v = \alpha \cdot v + \beta \cdot v$   
 $\forall \alpha, \beta \in K; \forall v \in V$
- c)  $1 \cdot v = v$   
 $\forall v \in V$
- d)  $(\alpha \cdot \beta) \cdot v = \alpha \cdot (\beta \cdot v)$   
 $\forall \alpha, \beta \in K; \forall v \in V$

Siguiendo al mismo autor [6] tenemos la definición del concepto de **base**

Sea  $V$  un  $K$ -espacio vectorial. Una familia  $(v_\alpha)_{\alpha \in I}$  se llama una base del espacio vectorial  $V$  si  $(v_\alpha)_{\alpha \in I}$  es una familia linealmente independiente de  $V$  y que genera a  $V$ .

La propiedad fundamental del concepto de base es que cualquier vector del espacio vectorial se puede escribir como combinación lineal de los elementos de la base, así

sea  $\{v_i\}$  una base de  $V$ , para cada  $v \in V$

existe  $\{\alpha_i\} \in K$  tal que  $v = \sum_{i \in I} \alpha_i v_i$

Esta propiedad nos permite escribir cada uno de los vectores en función de los vectores de la base y el vector que se forma con los escalares de la combinación lineal se llama **vector coordinado** respecto a la base correspondiente.

De igual manera definimos lo que es la coordenada de un vector en una base determinada

Sea  $V$  un  $K$ -espacio vectorial de dimensión finita y sea

$B = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$  una base de  $V$ . Dado

$v \in V$ , existen únicos  $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\} \in K$

tales que  $v = \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \dots + \alpha_n v_n$ . El vector

$(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \in K^n$  se llama vector coordenadas de  $v$  en

la base  $B$  y se denota por

$$(v)_B = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix}$$

### Ejemplo 1

Sea la base  $B = \left\{ \begin{pmatrix} 6 \\ 3 \\ 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4 \\ -1 \\ 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 5 \\ 5 \\ 2 \end{pmatrix} \right\}$  y consideremos el vec-

tor  $v = \begin{pmatrix} 4 \\ -9 \\ 5 \end{pmatrix}$  al hacer la combinación lineal tenemos

$$v = \begin{pmatrix} 4 \\ -9 \\ 5 \end{pmatrix} = (1) \begin{pmatrix} 6 \\ 3 \\ 3 \end{pmatrix} + (2) \begin{pmatrix} 4 \\ -1 \\ 3 \end{pmatrix} + (-2) \begin{pmatrix} 5 \\ 5 \\ 2 \end{pmatrix}, \Rightarrow (v)_B = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -2 \end{pmatrix}. (1)$$

Ya al saber cómo se escribe el vector coordinado respecto a una base podemos establecer la matriz del cambio de base o matriz de transición de una base a otra [7]. Para ello supongamos que tenemos las bases  $B_1 = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$  y  $B_2 = \{w_1, w_2, \dots, w_n\}$  del espacio  $n$ -dimensional  $V$ .

Ahora consideremos un vector  $v \in V$  y escribimos el vec-

tor coordinado respecto a la base  $B_2$

$$v = \alpha_1 w_1 + \alpha_2 w_2 + \dots + \alpha_n w_n \Rightarrow (v)_{B_2} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix}$$

Entonces

$$(v)_{B_1} = (\alpha_1 w_1 + \alpha_2 w_2 + \dots + \alpha_n w_n)_{B_1} \\ (\alpha_1 w_1 + \alpha_2 w_2 + \dots + \alpha_n w_n)_{B_1} = \alpha_1 (w_1)_{B_1} + \alpha_2 (w_2)_{B_1} + \dots + \alpha_n (w_n)_{B_1}$$

Ahora escribamos al vector  $w_j$  en las coordenadas res-

pecto a la base  $B_1$  como

$$(w_j)_{B_1} = \begin{pmatrix} b_{1j} \\ b_{2j} \\ \vdots \\ b_{nj} \end{pmatrix}$$

Entonces

$$(v)_{B_1} = \alpha_1 \begin{pmatrix} b_{11} \\ b_{21} \\ \vdots \\ b_{n1} \end{pmatrix} + \alpha_2 \begin{pmatrix} b_{12} \\ b_{22} \\ \vdots \\ b_{n2} \end{pmatrix} + \dots + \alpha_n \begin{pmatrix} b_{1n} \\ b_{2n} \\ \vdots \\ b_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & b_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \dots & b_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix}$$

$$(v)_{B_1} = P_{B_2 B_1} (v)_{B_2} \quad (2)$$

donde

$$P_{B_1 B_2} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & b_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \dots & b_{nn} \end{pmatrix} = ((w_1)_{B_1} (w_2)_{B_1} \dots (w_n)_{B_1})$$

es la matriz del cambio de la base  $B_2$  a la base  $B_1$ .

### Ejemplo 2

Sean  $B_1 = \{v_1, v_2, v_3\}$  y  $B_2 = \{w_1, w_2, w_3\}$  bases del espacio vectorial  $R^3$ , donde

$$v_1 = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, v_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, v_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$w_1 = \begin{pmatrix} 6 \\ 3 \\ 3 \end{pmatrix}, w_2 = \begin{pmatrix} 4 \\ -1 \\ 3 \end{pmatrix}, w_3 = \begin{pmatrix} 5 \\ 5 \\ 2 \end{pmatrix}$$

Ahora calculamos la matriz de cambio de base  $P_{B_2 B_1}$ , para ello buscamos el vector coordenado para cada uno de los vectores  $w_i$  respecto de la base  $B_1$ . Así, resolvemos el sis-

tema de ecuaciones  $w_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} v_j$  para cada uno de los vectores.

Esto es

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{11} \\ \alpha_{12} \\ \alpha_{13} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 \\ 3 \\ 3 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{21} \\ \alpha_{22} \\ \alpha_{23} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 \\ -1 \\ 3 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{31} \\ \alpha_{32} \\ \alpha_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 \\ 5 \\ 2 \end{pmatrix}$$

lo cual nos da los siguientes vectores coordenados

$$(w_1)_{B_1} = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, (w_2)_{B_1} = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, (w_3)_{B_1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

y formamos la matriz de cambio de base

$$P_{B_2 B_1} = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 1 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Consideremos el vector  $v = \begin{pmatrix} 4 \\ -9 \\ 5 \end{pmatrix}$ , del

ejemplo 1, donde sus coordenadas respecto a la base  $B_2$  es  $(v)_{B_2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -2 \end{pmatrix}$  y

para determinar sus coordenadas respecto a la base  $B_1$  aplicamos la ecuación señalada en (2), es decir,

$$(v)_{B_1} = P_{B_2 B_1} (v)_{B_2} = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 1 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 \\ -5 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Ahora podemos comprobar utilizando los vectores de la base  $B_1$  que

$$v = (4) \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + (-5) \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} + (1) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 \\ -9 \\ 5 \end{pmatrix}.$$

De esta forma, podemos pasar de una base a la otra y viceversa, eso nos muestra que la matriz de cambio de base de la base  $B_1$  a la base  $B_2$  se puede construir de la misma forma o mediante la inversa de la matriz de cambio de base de la base  $B_2$  a la base  $B_1$ . Así

$$P_{B_1 B_2} = (P_{B_2 B_1})^{-1} \quad (3)$$

### Ejemplo 3

Sea la matriz de cambio de base de  $B_2$  a  $B_1$  del ejemplo anterior. Podemos comprobar que  $(P_{B_2 B_1})^{-1}$  es la matriz de cambio de base de  $B_1$  a  $B_2$ , ya que

$$\begin{aligned} (P_{B_2 B_1})^{-1} (v)_{B_1} &= \begin{pmatrix} 3/2 & 1/2 & -5/2 \\ -1/2 & -1/2 & 3/2 \\ -1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 \\ -5 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -2 \end{pmatrix} = (v)_{B_2} \end{aligned}$$

## III. RESULTADOS

### DESARROLLO DE LA FUNCIÓN CAMBIO DE BASE EN MATLAB

Para construir la función de cambio de base utilizamos el programa de MATLAB por la ventaja que tiene en sus funciones internas como, por ejemplo, la función “**rref(A)**” que permite escalar la matriz **A** y la cual utilizamos para la obtención de las coordenadas de un vector respecto de una base cualquiera.

Primero veremos en la Figura 1, la rutina que presenta la función que creamos “**cbase2(A,B)**” que determina la matriz del cambio de base de la base **A** a la base **B**. Puesto que las matrices en MATLAB se introducen como vectores fila, debemos tener presente que las matrices que representan las bases serán introducidas en filas y en la rutina del programa se

convierten a columna utilizando la transpuesta de una matriz.

```
function cbase2=cbase2(A,B)
% calcula la matriz de cambio de base
A=A';
B=B';
if det(A)==0
    disp('A no es una base')
elseif det(B)==0
    disp('B no es una base')
elseif length(A)~=length(B)
    R=[];
    u=length(A);
    for k=1:u
        w=B(:,k);
        M=[A w];
        T=rref(M);
        P=T(:,u+1);
        R=[R P];
    end
    cbase2=R;
else
    disp('error matrices diferente orden')
end
end
```

Figura 1

Ahora utilizando las bases del ejemplo 2 establecimos la rutina correspondiente y mostramos los resultados en MATLAB, en donde introducimos la matriz

$$B_1 = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ denotada por B1 y la matriz}$$

$$B_2 = \begin{pmatrix} 6 & 4 & 5 \\ 3 & -1 & 5 \\ 3 & 3 & 2 \end{pmatrix} \text{ denotada por B2, calculamos la matriz}$$

del cambio de base de  $B_2$  a  $B_1$  denotada por P21, como se ve en la Figura 2.

```
>> B1=[2 0 1;1 2 0;1 1 1];
>> B2=[6 3 3;4 -1 3;5 5 2];
>> P21=cbase2(B1,B2);
>> v=[4;-9;5];
>> C=[B2' v];
>> C1=rref(C);
>> C2=C1(:,4);
>> E=[B1' v];
>> E1=rref(E);
>> E2=E1(:,4);
>> W=P21*C2;
>> Y=B1'*W;
```

$$P21 = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 1 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{cccc} C2 = & E2 = & W=P21*C2 = & Y=B1'*W = \\ \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 4 \\ -5 \\ 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 4 \\ -5 \\ 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 4 \\ -9 \\ 5 \end{pmatrix} \end{array}$$

Figura 2

Introducimos el vector  $v = \begin{pmatrix} 4 \\ -9 \\ 5 \end{pmatrix}$  y calculamos las com-

ponentes del vector  $v$  respecto a la base  $B_2$ ,  $(v)_{B_2}$  que denotamos por  $C_2$  y las componentes del vector  $v$  respecto a la base  $B_1$ ,  $(v)_{B_1}$  que denotamos por  $E_2$ .

Luego multiplicamos la matriz  $P_{21}$  por el vector  $C_2$  y vemos que el resultado, indicado con  $W$ , es el vector  $E_2$ , como debería de ser el resultado; de igual forma para comprobar el resultado multiplicamos la matriz de la base  $B_1$  por el vector resultante  $W$  y obtenemos nuestro vector original  $v$ .

Para mostrar la utilidad con matrices de mayor orden, consideremos las bases  $B_1$  y  $B_2$  de  $R^5$  mostradas en la Figura 3 del ejemplo 4 y calculamos la matriz de cambio de base de  $B_1$  a  $B_2$  que denotamos con  $P_{12}$ , utilizando la función desarrollada, y vemos que sin ningún problema MATLAB calcula una matriz de cambio de base  $P_{12}$  de dimensión  $5 \times 5$ .

#### Ejemplo 4

```
>> B1=[1 -1 3 5 0;2 0 -4 2 1;3 1 -1 -1 2;0 2 0 -2 1;1 1 0 -1 2];
>> B2=[0 1 0 -1 2;1 0 -2 1 1;3 1 1 0 2; -2 1 0 -1 0;2 1 1 -1 0];
>> P12=cbase2(B1,B2)
```

$$P_{12} = \begin{pmatrix} -1/20 & -1/60 & 11/30 & -1/12 & 13/60 \\ 1/10 & 8/15 & -7/30 & 1/6 & -13/30 \\ -11/20 & -11/60 & 31/30 & -11/12 & 83/60 \\ 0 & -1/6 & 1/6 & 2/3 & 2/3 \\ 3/2 & 1/2 & 0 & 1/2 & -3/2 \end{pmatrix}$$

Figura 3

De igual forma, vemos que la función opera con bases de números complejos, ya que MATLAB permite las operaciones con dichos números dentro de su estructura matricial.

En el ejemplo 5 consideraremos dos bases  $C_1$  y  $C_2$  con elementos dentro del campo de los números complejos ( $\mathbb{C}$ ). Calculamos la matriz de cambio de base de  $C_2$  a  $C_1$  y la denotamos por  $P_{21}$  y vemos que tenemos una matriz  $3 \times 3$  con valores complejos. Para comprobar el resultado tomamos un vector  $A$  en la base  $C_1$  y aplicamos la matriz  $P_{21}$  para obtener el vector  $K$  en la base  $C_2$ .

Luego buscamos la inversa de  $P_{21}$ , según (3), que es la matriz del cambio de base de  $C_1$  a  $C_2$  y al multiplicar la inversa por el vector  $K$  obtenemos el vector  $L$  que es el mismo vector  $A$ . Con esto se comprueba que la función “**cbase2**” también trabaja dentro del campo de los números complejos.

#### Ejemplo 5

```
>> C1=[1 i-1 2i;2-i 0 1+i;0 -1-2i i];
>> C2=[0 i 1;i 1 1-i;3i -i 0];
>> P21=cbase2(C2,C1)
```

$$P_{21} = \begin{pmatrix} 1/2 + 3/2i & -7/2 - 1/2i & -3 - 4i \\ -2 - 3/2i & 2 - 5/2i & 3 + 0i \\ 1 + 1/2i & -1 + 3/2i & -1 + 0i \end{pmatrix}$$

```
>> A=[1 0 i]; % vector en la base C1
>> K=P21*A' % vector en la base C2
```

$$K = \begin{pmatrix} -3.5000 + 4.5000i \\ -2.0000 - 4.5000i \\ 1.0000 + 1.5000i \end{pmatrix}$$

```
>> L=inv(P21)*K
```

$$L = \begin{pmatrix} 1.0000 - 0.0000i \\ -0.0000 + 0.0000i \\ 0.0000 - 1.0000i \end{pmatrix}$$

Figura 4

## IV. CONCLUSIONES

Luego de realizada esta función en MATLAB, vemos que se pueden desarrollar funciones como la que hemos presentado para resolver cálculos que en Álgebra Lineal pueden ser tediosos y largos. Además, en MATLAB, la comprobación de los resultados, utilizando estas funciones, se convierte en una tarea fácil y sencilla debido a la construcción vectorial de sus componentes y la facilidad de la programación que no presenta restricciones en la dimensión que tenga el Espacio Vectorial.

Podemos señalar que la función desarrollada se utiliza para matrices de orden  $n > 3$ , como para matrices que están en el campo de los números complejos, como se muestra en los ejemplos 4 y 5. También podemos decir que, en el aula

de clase, la comprobación resulta adecuada para el estudiante por no tener que hacer unos cálculos largos y además puede realizar varios ejemplos en corto tiempo, incluso con matrices de mayor orden.

Para investigaciones futuras debo sugerir que esta función se aplique en el aula para ver la reacción de los estudiantes ante la facilidad de cálculo que se obtiene con el uso del MATLAB, así como se podría utilizar el programa de MATLAB para ver su utilidad en el aula en un curso de Álgebra Lineal.

## R eferencias

1. Ausubel D, Novak J, Hanesian H. Psicología educativa. Un punto de vista cognoscitivo. México: Trillas; 1976.
2. Chargoy RM. Dificultades asociadas al concepto de base de un espacio vectorial. [tesis doctoral], Cinvestav-IPN; 2006.
3. Dubinsky E. Some Thoughts on a First Linear Algebra Course. En D. Carlson, C.R. Johnson, D.C. Lay, R.D. Porter, A. Watkins, & W. Watkins (eds). Resources For Teaching Linear Algebra. MAA Notes, 42. 1997. p. 85-106.
4. Gallegos D, Pavon C, Trujillo X. Posibilidades de empleo de Matlab para el desarrollo del pensamiento algorítmico en la solución de problemas matemáticos. Revista Publicando [Internet]. 2017 [citado 16 de marzo de 2019]; 4(10): 420-428. Disponible en: [https://revistapublicando.org/revista/index.php/crv/article/view/444/pdf\\_285](https://revistapublicando.org/revista/index.php/crv/article/view/444/pdf_285)
5. Guzmán M. Los riesgos del ordenador en la enseñanza de la matemática. En: Abellanas M. y García A, editores. Enseñanza experimental de la matemática en la Universidad. Universidad Politécnica de Madrid. España. 1992.
6. Jerónimo G, Sabia J, Tesauri S. Álgebra Lineal. [Internet]. Departamento de Matemática de la UBA. 2008 [citado 16 de marzo 2019]. Disponible en: <http://bit.ly/2tmXPtx>.
7. Kolman B, Hill D. Álgebra Lineal. México: Pearson Educación. 2006.
8. Llorens JL. Introducción al uso de DERIVE: aplicaciones al álgebra lineal y al cálculo infinitesimal. Departamento. de Matemática Aplicada E.U.I.T.A. 1993.
9. Lopez L, Aldaz G, Chugñay M, Hidalgo C. Modelación matemática para la probabilidad de ocurrencia de un evento con Matlab. ProSciences [Internet]. 2019 [citado 16 de marzo 2019]; 3(19). Disponible en: <http://journalprosciences.com/index.php/ps/article/view/103>
10. Mosquera M, Vivas S. Análisis comparativo de software matemático para la formación de competencias de aprendizaje en cálculo diferencial. Plumilla educativa. 2017; 98-113.
11. Oktac A, Trigueros M. ¿Como se aprenden los conceptos de Álgebra Lineal?. Relime. 2010; 13 (4-II): 373-385.
12. Ortega P. Una estrategia didáctica para la enseñanza del álgebra lineal con el uso del sistema de cálculo algebraico DERIVE. Revista Complutense de Educación. 2002; 13(2): 645-675.
13. Ortigoza G. Animaciones en Matlab y Maple de ecuaciones diferenciales parciales de la física-matemática. Revista Mexicana de Física. 2007; 53(1): 56-66.
14. Rivera G, Echeverri D. Diseño y elaboración de un entorno computacional edumathUH para el fortalecimiento del cálculo diferencial. Itinerario educativo [Internet]. 2016 [citado 16 de marzo de 2019]; 30(68): 51-64. Disponible en <https://revistas.usb.edu.co/index.php/Itinerario/article/view/2947>
15. Rojas A, Cano A. Aplicaciones del Álgebra Lineal en la vida cotidiana. XIV JAEM Girona 2009; 2009. España.

# OBTENCIÓN DE PRODUCTOS FRUTÍCOLAS DESHIDRATADOS; TOMATE DE ÁRBOL (CYPOMANDRA BETACEA L) Y GUAYABA (PSIDIUM GUAJABA L), MEDIANTE EL EMPLEO DE UN SECADOR SOLAR CON COLECTOR PLANO

Obtaining dehydrated fruit products; tomato tree (*Cypomandra betacea* L) and Guava (*Psidium guajaba* L), using a solar dryer with flat collector

Miguel Ángel Enríquez

Universidad Estatal Amazónica. Departamento de Ciencias de la Tierra. Puyo, Ecuador

[menriquez@uea.edu.ec](mailto:menriquez@uea.edu.ec)

## Resumen

El presente trabajo pretende obtener tomate de árbol (*Cyphomandra betacea* L) y guayaba (*Psidium guajaba* L) deshidratados a través de la utilización de técnicas de deshidratación combinadas, por osmosis y secado. Mediante la utilización de un deshidratador con un colector plano, se seca la fruta en una etapa de madurez óptima y a condiciones variables se obtiene un producto de buena apariencia. A tal fin que interviene una osmo - deshidratación con sacarosa al 50 % y la deshidratación solar permite alcanzar el objetivo primordial de mejorar la calidad, por lo tanto, las propiedades se conservarían más cercanas a las del producto fresco, al mismo tiempo se establece parámetros de operación y estándares de secado. En la investigación se aplica un diseño bifactorial donde A es el tiempo de deshidratado (4, 5, 6 días) y B es el volumen de la fruta expuesta al deshidratador solar (2 y 4 kg) existiendo 3 repeticiones con lo que se obtiene un total de 18 tratamientos por cada fruta estudiada. Las respuestas experimentales analizadas son: contenido de proteína, fibra, sólidos, cenizas y humedad de la fruta deshidratada. Los resultados estadísticos muestran que el mejor tratamiento para el tomate de árbol es A2B2 (5 días 4 kg) y para la guayaba A1B1 (4 días y 2 kg). La evaluación sensorial se basó en la aceptabilidad que los catadores evalúan a los 2 tratamientos como aceptables.

**Palabras claves:** Tomate de árbol, Guayaba, deshidratación solar, osmosis, fibra, cenizas

## Abstract

The present work aims to obtain dehydrated tomato tree (*Cyphomandra betacea* L) and guava (*Psidium guajaba* L) with combined dehydration techniques, By using a dehydrator with a flat collector, the fruit is dried, at a stage of optimum maturity and at variable conditions a product of good appearance is obtained. To such end that an osmo - dehydration with 50% sucrose intervenes and the solar dehydration allows to achieve the primary objective of improving the quality, therefore, the properties would be kept closer to those of the fresh product, at the same time parameters are established of operation and drying standards. In the research, a two-factor design is applied where. A is the time of dehydration (4, 5, 6 days) and B is the volume of the fruit exposed to the solar dehydrator (2 and 4 kg), there being three repetitions with which 18 treatments for each fruit studied. The experimental responses analyzed are protein content, fiber, solids, ash and humidity of the dehydrated fruit. The statistical results show that the best treatment for the tree tomato is A2B2 (5 days 4 kg) and for the guava A1B1 (4 days and 2 kg). The sensory evaluation was based on the acceptability that the assessors evaluate to the 2 treatments as acceptable.

**Keywords:** Tree tomato, guava, solar dehydration, osmosis, fiber, ash

Fecha de recepción: 01-12-2018

Fecha de aceptación: 14-06-2019

## I. INTRODUCCIÓN

En la mayoría de países en vía de desarrollo la producción de alimentos sufre pérdidas muy altas debido a que los métodos de conservación no son adaptables y aprovechados. El Ecuador es un país privilegiado, por encontrarse en la zona tórrida, y gracias a esta posición geográfica poseen las horas de luz y oscuridad bien definidas (18). El secado de los alimentos, como método de conservación es una de las técnicas de procesamiento más antiguas y efectivas que se conocen y practican (21). Expuestos al calor de los rayos del sol los frutos maduros pierden humedad y conservan sus valores nutricionales. La energía solar se presenta como una alternativa eficiente y barata en comparación con las formas tradicionales de suministro de energía (electricidad, gas y otras) para las zonas rurales y soleadas. Los deshidratadores solares son una opción viable y económica que contribuye a la reducción de contaminación reduciendo las emisiones nocivas de gases hacia el ambiente. Existen en el mercado diferentes diseños de calentadores indirectos de aire que han sido propuestos y discutidos en la literatura (1). Nuestra investigación se basa en la utilización de un Deshidratador con colector plano, que posee un aditamento adicional que es una guía o riel circular que permite girar el deshidratador en su propio eje aprovechando al máximo los rayos solares en la mañana y en la tarde, adicionalmente una deshidratación osmótica que es una técnica que aplicada a productos frutícolas permite reducir su contenido de humedad (hasta un 50-60 % en base húmeda) e incrementar el contenido de sólidos solubles, luego de incrementar los sólidos a las frutas procedemos a someterlos al secado solar (7). La combinación de estas dos operaciones es de suma importancia para las especies por el contenido de azúcares que poseen, si bien el 50% de la reducción en el peso por osmosis ha sido considerada más o

menos como un estándar, hay muchas condiciones bajo las cuales no es deseable llevar la deshidratación osmótica tan lejos sino de acuerdo al mejor balance entre la concentración del jarabe y la velocidad del secado. (10, 11,12). La Investigación se basó en realizar el deshidratado solar con la utilización de un deshidratador solar con colector plano que posee la organización, sometiendo a 2 frutas muy comunes en el mercado al proceso, como es el tomate de árbol y la guayaba, con el objetivo de determinar el tiempo de secado óptimo de los productos en base a las variables peso de producto y días de secado.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la ejecución del proyecto se definió 2 materias primas con las siguientes características:

| Fruta           | Nombre Científico             | Variedad         |
|-----------------|-------------------------------|------------------|
| Tomate de árbol | <i>Cyphomandra betacea</i> L. | Gigante Amarillo |
| Guayaba         | <i>Psidium guajaba</i> L.     | Chiveria         |

Tabla 1. Materias Primas

## METODOLOGIA

### Procedimiento experimental

La presente investigación se ejecutó en el deshidratador solar con colector plano, perteneciente a la Fundación DIA con el aval del proyecto de energías alternativas ES-POCH-CONESUP, cuyos objetivos se orientaron a obtener deshidratados de frutas, mediante la energía solar.

### Análisis Proximal

Los análisis proximales de fibra y proteínas se realizaron en un rango de 2 días de salido el producto del deshidratador. Se realizó en el Laboratorio de Nutrición Animal de la Facultad de Ciencias Pecuarias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH), la determinación de ceniza, sólidos totales y humedad en los Laboratorios de Ciencias Químicas de la misma Institución.

### Procesamiento

La técnica experimental utilizada para la preservación de productos frutícolas deshidratados, consta de 2 fases.

#### 1.- Deshidratación Osmótica

Consiste en sumergir un producto alimenticio en una solución con una alta presión osmótica, lo cual crea un gradiente de potencial químico entre el agua contenida en el alimento y el agua en la solución, originando el flujo de agua desde el interior del producto, para igualar los po-

tenciales químicos del agua en ambos lados de las membranas de las células del vegetal. Estas son semipermeables y permiten el paso del agua y muy poco el de soluto, produciéndose como efecto neto, la pérdida de agua por parte del producto (6)

## 2.- Deshidratado solar

Una vez tomado el peso inicial y colocado en el deshidratador, de acuerdo a la codificación, el peso y los días que pasara al interior del equipo que son variables a estudiar, dejamos que la temperatura actué en este caso la temperatura media de la ciudad de Riobamba entre los meses de estudio que es Julio a Septiembre, fluctúa entre 8 ° C a 18 ° C, luego de eso procedemos a sacar los productos del equipo y realizar los debidos análisis fisicoquímicos, microbiológicos y sensoriales, con estos resultados tomados procedemos a realizar nuestro diseño factorial que será A x B, el que me determinara el mejor tratamiento (13).

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de deshidratación osmótica es una técnica extensamente estudiada que permite modificar la composición de los alimentos a partir de la remoción de agua y

de la incorporación de sólidos. Por esta razón, constituye una herramienta más que interesante desde el punto de vista de la formulación y desarrollo de nuevos productos, en el estudio se definió una solución al 50 % de sacarosa. En relación al tomate de árbol, las muestras iniciales de fruta son 2000 gr y 4000 gr.

Para los 2000 gr al momento de ingresar al deshidratador, pudo observarse que esta variable tuvo una media de 1589,33 y una desviación estándar de 85,15, donde observamos que perdemos más peso es el A3B1N3T que corresponde a 4 días y 2000 gr.

Para los 4000 gr al momento de ingresar al deshidratador, pudo observarse que esta variable tuvo una media de 2870,9 y una desviación estándar de 659,6 donde observamos que perdemos más peso es el A3B1N1T que corresponde a 6 días y 2000 gr.

| Tratamientos |         | Código  | Deshidratador |         |           |             |
|--------------|---------|---------|---------------|---------|-----------|-------------|
|              |         |         | Entra gr      | Sale gr | W perdido | % W perdido |
| 4 días       | 2000 gr | A1B1N1T | 2000          | 495,59  | 1504,41   | 75,22       |
| 4 días       | 2000 gr | A1B1N2T | 2000          | 506,61  | 1493,39   | 74,67       |
| 4 días       | 2000 gr | A1B1N3T | 2000          | 508,81  | 1491,19   | 74,56       |
| 5 días       | 2000 gr | A2B1N1T | 2000          | 429,52  | 1570,48   | 78,52       |
| 5 días       | 2000 gr | A2B1N2T | 2000          | 411,89  | 1588,11   | 79,41       |
| 5 días       | 2000 gr | A2B1N3T | 2000          | 416,3   | 1583,7    | 79,19       |
| 6 días       | 2000 gr | A3B1N1T | 2000          | 290,75  | 1709,25   | 85,46       |
| 6 días       | 2000 gr | A3B1N2T | 2000          | 325,99  | 1674,01   | 83,7        |
| 6 días       | 2000 gr | A3B1N3T | 2000          | 310,57  | 1689,43   | 84,47       |
| 4 días       | 4000 gr | A1B2N1T | 4000          | 756,89  | 3243,11   | 81,08       |
| 4 días       | 4000 gr | A1B2N2T | 4000          | 1299,6  | 2700,4    | 67,51       |
| 4 días       | 4000 gr | A1B2N3T | 4000          | 1317,2  | 2682,8    | 67,07       |
| 5 días       | 4000 gr | A2B2N1T | 4000          | 911,89  | 3088,11   | 77,2        |
| 5 días       | 4000 gr | A2B2N2T | 4000          | 931,72  | 3068,28   | 76,71       |
| 5 días       | 4000 gr | A2B2N3T | 4000          | 950,89  | 3049,11   | 76,23       |
| 6 días       | 4000 gr | A3B2N1T | 4000          | 682,82  | 3317,18   | 82,93       |
| 6 días       | 4000 gr | A3B2N2T | 4000          | 636,56  | 3363,44   | 84,09       |
| 6 días       | 4000 gr | A3B2N3T | 4000          | 674,01  | 3325,99   | 83,15       |

Tabla 2. Pérdida de peso en el Tomate de Árbol

| ANOVA            |                   |    |                  |         |      |
|------------------|-------------------|----|------------------|---------|------|
| 2kg T de árbol   |                   |    |                  |         |      |
|                  | Suma de cuadrados | gl | Media cuadrática | F       | Sig. |
| Entre grupos     | 57114,527         | 2  | 28557,263        | 191,906 | ,000 |
| Dentro de grupos | 892,85            | 6  | 148,808          |         |      |
| Total            | 58007,376         | 8  |                  |         |      |

Tabla 3. ANOVA Tomate de árbol -2kg.

| 2kg T de árbol         |   |                              |          |        |
|------------------------|---|------------------------------|----------|--------|
| HSD Tukey <sup>a</sup> |   |                              |          |        |
| 2kg factor             | N | Subconjunto para alfa = 0.05 |          |        |
|                        |   | 1                            | 2        | 3      |
| 2kg 6 días             | 3 | 309,1033                     |          |        |
| 2kg 5 días             | 3 |                              | 419,2367 |        |
| 2kg-4 días             | 3 |                              |          | 503,67 |
| Sig.                   |   | 1                            | 1        | 1      |

Tabla 4. Tukey Tomate de árbol – 4 kg.

| ANOVA            |                   |    |                  |         |      |
|------------------|-------------------|----|------------------|---------|------|
| 4kg T de árbol   |                   |    |                  |         |      |
|                  | Suma de cuadrados | gl | Media cuadrática | F       | Sig. |
| Entre grupos     | 581164,426        | 2  | 290582,213       | 320,801 | ,000 |
| Dentro de grupos | 5434,816          | 6  | 905,803          |         |      |
| Total            | 586599,242        | 8  |                  |         |      |

Tabla 5. ANOVA Tomate de árbol – 4 kg

| 4kg T de árbol         |   |                              |          |           |
|------------------------|---|------------------------------|----------|-----------|
| HSD Tukey <sup>a</sup> |   |                              |          |           |
| 4kg factor             | N | Subconjunto para alfa = 0.05 |          |           |
|                        |   | 1                            | 2        | 3         |
| 4kg 6 días             | 3 | 664,4633                     |          |           |
| 4kg 5 días             | 3 |                              | 917,0333 |           |
| 4kg 4 días             | 3 |                              |          | 1283,4333 |
| Sig.                   |   | 1                            | 1        | 1         |

Tabla 6. Tukey Tomate de árbol – 4 kg

En el caso del factor peso 2 y 4 kg, se ejecutó un análisis de varianza y la prueba de Tukey para definir la diferencia significativa y si el producto es homogéneo, el análisis de varianza definido en la tabla

2 y tabla 4 respectivamente define que existe una diferencia significativa entre los tratamientos, por lo que los productos no son homogéneos, y podemos observar los resultados en la tabla 3 y 5, esto se debe a la variación de la Temperatura ambiente de la ciudad de Riobamba, en

los días que se ejecutó los ensayos en el deshidratador, así como la asimilación del producto de solutos en la deshidratación previa (osmosis).

| Tratamientos |      | Código  | Deshidratador |         |           |             |
|--------------|------|---------|---------------|---------|-----------|-------------|
|              |      |         | Entra gr      | Sale gr | W perdido | % W perdido |
| 4 días       | 2 kg | A1B1N1G | 2000          | 314,3   | 1685,7    | 84,29       |
| 4 días       | 2 kg | A1B1N2G | 2000          | 400     | 1600      | 80          |
| 4 días       | 2 kg | A1B1N3G | 2000          | 440     | 1560      | 78          |
| 5 días       | 2 kg | A2B1N1G | 2000          | 340     | 1660      | 83          |
| 5 días       | 2 kg | A2B1N2G | 2000          | 315,6   | 1684,4    | 84,22       |
| 5 días       | 2 kg | A2B1N3G | 2000          | 300     | 1700      | 85          |
| 6 días       | 2 kg | A3B1N1G | 2000          | 271     | 1729      | 86,45       |
| 6 días       | 2 kg | A3B1N2G | 2000          | 310     | 1690      | 84,5        |
| 6 días       | 2 kg | A3B1N3G | 2000          | 260     | 1740      | 87          |
| 4 días       | 4 kg | A1B2N1G | 2000          | 880     | 1120      | 56          |
| 4 días       | 4 kg | A1B2N2G | 4000          | 1000    | 3000      | 75          |
| 4 días       | 4 kg | A1B2N3G | 4000          | 1040    | 2960      | 74          |
| 5 días       | 4 kg | A2B2N1G | 4000          | 840     | 3160      | 79          |
| 5 días       | 4 kg | A2B2N2G | 4000          | 800     | 3200      | 80          |
| 5 días       | 4 kg | A2B2N3G | 4000          | 720     | 3280      | 82          |
| 6 días       | 4 kg | A3B2N1G | 4000          | 680     | 3320      | 83          |
| 6 días       | 4 kg | A3B2N2G | 4000          | 631,6   | 3368,4    | 84,21       |
| 6 días       | 4 kg | A3B2N3G | 4000          | 699,2   | 3300,8    | 82,52       |

Tabla 7. Pérdida de peso en la Guayaba

| ANOVA            |                   |    |                  |       |       |
|------------------|-------------------|----|------------------|-------|-------|
| 2kg Guayaba      |                   |    |                  |       |       |
|                  | Suma de cuadrados | gl | Media cuadrática | F     | Sig.  |
| Entre grupos     | 16752,416         | 2  | 8376,208         | 4,813 | 0,057 |
| Dentro de grupos | 10441,9           | 6  | 1740,317         |       |       |
| Total            | 27194,316         | 8  |                  |       |       |

Tabla 8. ANOVA Guayaba 2kg

| HSD Tukey <sup>a</sup> |   |                              |
|------------------------|---|------------------------------|
| 2kg factor             | N | Subconjunto para alfa = 0.05 |
|                        |   | 1                            |
| 2kg 6 días             | 3 | 280,3333                     |
| 2kg 5 días             | 3 | 318,5333                     |
| 2kg-4 días             | 3 | 384,7667                     |
| Sig.                   |   | 0,05                         |

Tabla 9. ANOVA Guayaba- 4 kg

| 4kg Guayaba      |                   |    |                  |        |       |
|------------------|-------------------|----|------------------|--------|-------|
|                  | Suma de cuadrados | gl | Media cuadrática | F      | Sig.  |
| Entre grupos     | 140242,809        | 2  | 70121,404        | 17,707 | 0,003 |
| Dentro de grupos | 23760,32          | 6  | 3960,053         |        |       |
| Total            | 164003,129        | 8  |                  |        |       |

Tabla 10. Prueba de Tukey-2kg Guayaba

| HSD Tukey <sup>a</sup> |   |                              |          |
|------------------------|---|------------------------------|----------|
| 4kg factor             | N | Subconjunto para alfa = 0.05 |          |
|                        |   | 1                            | 2        |
| 4kg 6 días             | 3 | 670,2667                     |          |
| 4kg 5 días             | 3 | 786,6667                     |          |
| 4kg 4 días             | 3 |                              | 973,3333 |
| Sig.                   |   | 0,138                        | 1        |

Tabla 11. Prueba de Tukey – 4 kg

En el caso del factor peso 2 y 4 kg de Guayaba, se ejecutó un análisis de varianza y la prueba de Tukey para definir la diferencia significativa y si el producto es homogéneo, el análisis de varianza definido en la Tabla N° 7, en relación a la pérdida de peso define que no existe una diferencia significativa, y en el caso de los 4kg existe una diferencia significativa, como se define en la tabla 8, los productos son homogéneos para el primer caso Tabla 9, y no son homogéneos para el segundo caso Tabla 10, hay que tomar en cuenta que la guayaba tuvo un desarrollo diferente después de la osmosis, observándose que asimilo los solutos de mejor manera y por tener un contenido alto en fibra se dio una pérdida de peso homogénea como se detalla en la evaluación estadística.

### Determinación del mejor tratamiento

**Tomate de Árbol.** - de acuerdo a los datos reportados y calculados se obtiene un mejor proceso de deshidratación combinada de tomate de árbol, el tratamiento A2B2 (5 días de secado por 4 kg de fruta) porque en ese tratamiento el contenido

de agua es de 12.68 %, ideal para su preservación manteniendo sus características organolépticas de acuerdo a la NTE INEN 1334-1, el contenido de azúcares totales es de 10. 39° Brix, variando la composición de fruta fresca en 0.021 ° Brix.

| Tratamientos | Cenizas % | Humedad % | Proteína % | ° Brix | Fibra % |
|--------------|-----------|-----------|------------|--------|---------|
| A1B1         | 4,19      | 20,53     | 10,42      | 7      | 11,56   |
| A2B1         | 2,72      | 13,67     | 9,96       | 5,43   | 8,58    |
| A3B1         | 2,26      | 8,58      | 10,09      | 4,07   | 10,16   |
| A1B2         | 2,37      | 19,83     | 9,62       | 11,27  | 9,28    |
| A2B2         | 2,66      | 12,68     | 9,55       | 10,39  | 9,67    |
| A3B2         | 2,92      | 9,9       | 9,59       | 7,33   | 9,12    |

Tabla 12. Mejor tratamiento del Tomate de Árbol

**Guayaba.** - de acuerdo a los datos reportados y calculados se obtiene un mejor proceso de deshidratación combinada de Guayaba, en el tratamiento A1B1 (4 días de secado por 2kg. de fruta), porque en este tratamiento el contenido de agua es de 13%, ideal para su preservación, el contenido de azúcar es de 5. 93° Brix, variando de la composición de fruta fresca en 0.13° Brix por encima del valor de su composición y manteniendo un comportamiento sin variación significativa en lo que tiene que ver a cenizas, proteínas y fibra del resto de tratamientos.

De los resultados puede determinarse que el factor B (volumen de fruta) influye significativamente en los resulta-

dos al presentar diferencia significativa más que todo en la humedad.

| Tratamientos | Cenizas % | Humedad % | Proteína % | ° Brix | Fibra % |
|--------------|-----------|-----------|------------|--------|---------|
| A1B1         | 1,97      | 13        | 8,09       | 5,93   | 15,95   |
| A2B1         | 2,18      | 8,7       | 8,11       | 5,1    | 15,88   |
| A3B1         | 2,21      | 4,7       | 8,4        | 3,17   | 16,19   |
| A1B2         | 2,3       | 16,27     | 8,29       | 6,03   | 15,27   |
| A2B2         | 2,95      | 10,89     | 7,73       | 4,97   | 15,56   |
| A3B2         | 3,19      | 7,4       | 7,26       | 4,15   | 16,14   |

Tabla 13. Mejor tratamiento de la Guayaba

#### IV. DISCUSION

La deshidratación osmótica consiste en sumergir un producto alimenticio en una solución con una alta presión, lo cual genera una gradiente de potencial químico entre el agua contenida en el alimento y el agua de la solución, originando el flujo de agua desde el interior del producto para igualar los potenciales químicos del agua en ambos lados de las membranas de la célula vegetal (16).

Dentro del proceso de secado actúa como un proceso previo importante en la formulación de alimentos deshidratados, luego de la ejecución del proceso en base a los factores que intervienen como el tiempo y peso de la muestra, definimos que las especies (tomate de árbol y guayaba) tienen diferente comportamiento en el secado, en función de la cantidad de agua que retengan, la naturaleza y la cantidad de solutos que se haya suministrado mediante el medio acuoso, posteriormente se define el medio de secado que en nuestro caso será solar con la utilización de un deshidratador con colector plano, este proceso define las propiedades organolépticas que tendremos al final.

#### V. CONCLUSIONES

En la deshidratación osmótica, como pretratamiento

para el deterioro de la materia prima, actuó directamente la presión ejercida para impedir el paso de agua pura dentro de una solución acuosa a través de una membrana diferente permeable de este modo se impide un incremento en el volumen de la solución.

La deshidratación osmótica, como pretratamiento, permite evitar el deterioro del alimento, más no la proliferación de microorganismos para su conservación.

Durante la etapa de secado en la cámara existió una variación de temperatura debido a los cambios climáticos, tomando en cuenta este aspecto se generó una variación que oscila entre 42-45 °C, por lo que se genera una rotación de las bandejas para que el secado sea uniforme.

El buen empleo del pre tratamiento osmótico al 50% es un factor muy importante que contribuye en la calidad del producto final. Elevando el contenido de solutos (azúcar) con una humedad promedio del 70 % al inicio del proceso, llegando al final del 12.68 % y 13 % respectivamente.

Con la aplicación de análisis estadístico aplicando una prueba de Tukey y el análisis de varianzas a los 2 productos, definimos que para el caso del tomate de árbol existe diferencia significativa en las variables y no son homogéneos, en el caso de la guayaba solo observamos que para 4 kg para los 5 y 6 días no existe variación por lo que son homogéneos.

#### Referencias

- 1.- ALVARADO, L. Principio de ingeniería Aplicados a los alimentos. Secretaria General de la organización de los Estados Americanos. Ed. Radio Comunicaciones Quito-Ecuador. 1991; p. 434 – 445.
- 2.- AMEZAGA, E. Consideración teórico práctico de la deshidratación de manzana pre conservada por métodos Combinados, Puebla, México; 1995; p. 43 – 45.
- 3.- BURTON, W. G. The Fruit Essex Logman Scientific & Technical. United States 1966; 42-45
- 4.- Bolin, H. R., & Huxsoll, C. C. Partial drying of cut pears to improve freeze/thaw texture. Jour-

nal of Food Science; 1993; p. 58, 357-360.

- 5.- HERNANDEZ, P. 1998. Manual de Secado Solar técnico en Alimentos. Medellín; 1998; p. 451 – 466
- 6.- LERICI, C, PINNAVAIA, G., DALLA R. y BARTOLUCCI, L. Osmotic dehydration of fruit; Influence of osmotic agents on drying and product quality. 2000; p.1217 – 1219.
- 7.- LESISTNER, L. y GORRIS, M. 1995. “Food Preservation by Hurdle Technology” *Trenes in food Science and technology* (Vol. 6). Pág.: 41 – 44.
- 8.- LUNA, J, y OSORIO, D. 1993. “Procesamiento de Pulpa de Tomate de Árbol” tesis de Ingeniería en Alimentos. UTA – FCIAL. Ambato – Ecuador . 1993; p. 20-28.
- 9.- Martínez, V. Y., Nieto, A. B., Castro, M. A., Salvatori, D., & Alzamora, S. M. Viscoelastic characteristics of Granny Smith apple during glucose osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*. 2007; p.83, 394-403.
- 10.- MASKAN, M. Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying. *Journal of Food Engineering*. 2000a. p.48, 169-175.
- 11.- MASKAN, M. Microwave/air and microwave finish drying of banana. *Journal of Food Engineering*. 2000b; p.44, 71-78.
- 12.-MASKAN, M. Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying. *Journal of Food Engineering*. 2001; p. 48, 177-182.
- 13.- MASTROCOLA, D., & LERICI, C. R. Colorimetric measurements of enzymatic and nonenzymatic browning in apple purees. *Journal of Food Science*. 1991; p. 3, 219-229.
- 14.- MOREIRA, O. y CABRERA, L. *Tablas de Composición de Alimentos Ecuatorianos*. 2007; p. 35-38.
- 15.- MULLER, H. *Nutrición y Ciencia de los Alimentos*”, Ed. Acribia, Zaragoza – España. 1986; p. 280, 171 – 173.
- 16.- OROZCO, G. y ALVAREZ, M. Conservación y almacenamiento de frutas aplicando deshidratación osmótica. Tesis de Ingeniería en alimentos. UTA – FCIAL. Ambato – Ecuador. 1998; p. 15 – 19.
- 17.- PONTING, J.D. Osmotic deshidratation of fruits – Recent modifications and applications. *Process Biochemistry*. 1973; p.18 -25.
- 18.- RESNIC, S y CHIRIFE, J. Actividad del agua y su aplicación a la deshidratación osmótica. Bogotá – Colombia. 1978; p. 153 – 174
- 19.- RIVA, M., CAMPOLONGO, S., LEVA, A., MAESTRELLI, A., & TORREAGEANI, D. Structureproperty relationships in osmodehydrated apricot cubes. *Food Research Internacional*. 2005; p.38, 533-542.
- 20.- ROMERO BARANCO, C., BRENES BALBUENA, M., GARCIA GARCIA, P., & GARRIDO FERNANDEZ, A. Management of spent brines or osmotic solutions. *Journal of Food Engineering*. 2001; P. 49, 237-246.
- 21.- SACHETTI, G., GIANOTTI, A., & DALLA ROSA, M. Sucrose-salt combined effects on mass transfer kinetics and product acceptability. Study on apple osmotic treatments. *Journal of Food Process Engineering*. 2001; p. 49, 163-173.
- 22.- SALVATORI, D., ANDRES, A., ALBORS, A., CHIRALT, A, & FITO, P. Structural and compositional profiles in osmotically dehydrated apple. *Journal of Food Science*. 1998; p. 63, 606- 610..

# ESTUDIO DEL METABOLOMA EN EL ANTAGONISMO MICROBIANO A TRAVÉS DE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA CON ALGORITMOS QUIMIOMÉTRICOS

## Metabolome analysis in the microbial antagonism by liquid chromatography coupled with chemometrics algorithms

<sup>1</sup>B. Chalén-Alvarado<sup>§</sup>, <sup>2</sup>C. Quiroz-Moreno<sup>§\*</sup>, <sup>2</sup>NGS. Mogollón, <sup>1</sup>C. Domínguez, <sup>1</sup>J. Rodríguez

<sup>1</sup>Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, (Centro Nacional de Acuicultura e Investigaciones Marinas - CENAIM), Guayaquil, Ecuador.

<sup>2</sup>Universidad Regional Amazónica Ikiam, Tena, Napo, Ecuador.

\*cristianquirozd1997@gmail.com

<sup>§</sup>Ambos autores contribuyeron de forma igualitaria para este artículo

### Resumen

El metaboloma es el conjunto de compuestos orgánicos de bajo peso molecular (metabolitos) producidos por sistemas biológicos. El antagonismo microbiano es una importante fuerza evolutiva, por lo que el análisis de su metaboloma es una herramienta útil para la búsqueda de nuevas moléculas con actividad biológica. El objetivo de este trabajo fue implementar el uso de algoritmos quimiométricos para la identificación de variaciones en el metaboloma del antagonismo microbiano entre *Pseudovibrio denitrificans* y *Vibrio harveyi*. Extractos de bacterias y del medio de cultivo usado fueron analizados por cromatografía líquida de ultra alta eficiencia acoplada a un detector de arreglo de diodos (UHPLC-DAD). Además, algoritmos quimiométricos fueron aplicados realizando un Análisis de Componentes Principales (PCA) de los cromatogramas obtenidos. Se encontraron tres picos que expresaron una mayor variabilidad entre el metaboloma individual y el metaboloma de la interacción de *P. denitrificans* y *V. harveyi*. De esta manera, la metabolómica con UHPLC-DAD y algoritmos quimiométricos demostró ser una herramienta útil para la identificación de picos responsables de las diferencias entre interacciones microbianas.

**Palabras Claves:** Antagonismo microbiano, cromatografía líquida, análisis de componentes principales, *Pseudovibrio denitrificans*, *Vibrio harveyi*.

### Abstract

Metabolome is a group of low molecular weight organic compounds (metabolites) produced by biological systems. Bacterial antagonism is an important evolving force, in this sense analysis of its metabolome represents a useful tool for discovering new molecules with biological activity. The objective of this research work was to implement the use of chemometric algorithms for the identification of variations in the metabolome of the microbial antagonism between *Pseudovibrio denitrificans* and *Vibrio harveyi*. Extracts from cultured bacteria and used culture media were analyzed by Ultra-high performance liquid chromatography coupled with a diode-array detector (UHPLC-DAD). Additionally, chemometric algorithms were employed, subjecting to Principal Component Analysis (PCA) for the obtained chromatograms. Three peaks were found that express the major variability between the individual metabolome and the metabolome from the interaction of *P. denitrificans* and *V. harveyi*. In this manner, metabolomic through UHPLC-DAD and chemometric algorithms, showed to be a useful tool to identify the peaks responsible for differences between microbial interactions.

**Keywords:** Microbial antagonism, liquid chromatography, principal component analysis, *Pseudovibrio denitrificans*, *Vibrio harveyi*.

Fecha de recepción: 30-08-2018

Fecha de aceptación: 17-06-2019

## I. INTRODUCCIÓN

El antagonismo es un tipo de interacción entre especies en la cual dos o más individuos tienen una posición de hostilidad o competencia, ya sea por recursos, territorio o reproducción. Esta presión por competición es una de las mejores fuerzas evolutivas en microbios, donde una especie debe asegurar su supervivencia sobre la enorme diversidad de microorganismos que la acompañan (1). En el ámbito marino, encontramos que las interacciones de bacterias asociadas con arrecifes de coral intervienen en el mantenimiento de la salud de este bioma. Entre el amplio espectro de bacterias asociadas a biomas de arrecifes se encuentran los géneros *Pseudovibrio* y *Vibrio*, los cuales comparten hábitat y presentan altos índices de antagonismo entre ellos (2). Estudios basados en el antagonismo microbiano se han usado para desarrollar biocontroles contra microorganismos perjudiciales en diversos campos (3–6). La expresión de compuestos activos presentes en los microbiomas que intervienen en la competición presentan una oportunidad para el aislamiento de moléculas bioactivas, siendo una estrategia prometedora para el descubrimiento de especies químicas para el control de agentes patógenos. Trabajos previos indican la habilidad antagónica de *Pseudovibrio denitrificans* contra *Vibrios* patógenos (7) lo que los convierte en una herramienta útil contra vibriosis. A pesar de que se han identificado compuestos antimicrobianos en cepas de *Pseudovibrios* como el ácido tropoditiético (TDA) (8) se desconoce la naturaleza de este antagonismo.

Entre las técnicas que se emplean para el estudio de sistemas biológicos, se encuentra la metabolómica. Existen dos tipos de estudio en metabolómica: (a) direccionados y (b) no direccionados, la diferencia de estos radica en que en metabolómica direccionada se realiza el análisis de un grupo pequeño de metabolitos, mientras en la metabolómica no direccionada se analiza el metaboloma completo (9). Se define como metabolito a cualquier molécula de bajo peso molecular que

es encontrada en un sistema biológico (10). Uno de los enfoques de la metabolómica nos permite comprender los cambios que suceden en el metaboloma de un sistema biológico como consecuencia de estímulos específicos (11). Como ejemplo tenemos el estudio de las interacciones de antagonismo, modificaciones genéticas, estímulo fisiológico, entre otros (12).

Para el estudio del metaboloma la cromatografía líquida (LC) es la opción preferencial ya que más del 90% de los metabolitos son polares y no volátiles (13). Los sistemas de detección acoplados a los cromatógrafos se pueden basar en la medición de la capacidad de una molécula para absorber energía lumínica (espectrofotometría) o en la medición de la relación de su masa/carga luego de ser ionizado (espectrometría). Entre los detectores espectrofotométricos encontramos el de arreglo de diodos (DAD). El conjunto de señales que llegan al DAD conforman picos y el conjunto de picos es conocido como cromatograma. La quimiometría se encarga del análisis, interpretación y visualización de datos de origen químico. Con un alto número de cromatogramas obtenidos, la comparación y discriminación de picos de interés demandarían gran cantidad de tiempo, además de tener un grado de subjetividad dependiente de la persona que realiza esta tarea (14).

El uso de algoritmos no supervisados que puedan manejar un gran número de variables y de muestras al mismo tiempo han ayudado a solucionar los cuellos de botella en el manejo de grandes cantidades de datos, ya que existe un análisis numérico de todas las variables presentes (15). De esta manera, las señales obtenidas por LC-DAD pueden ser sometidas a un pre-procesamiento para la corrección de ruido químico, seguido de un análisis discriminante entre muestras y/o grupos, como es el Análisis de Componentes Principales (PCA), Cuadrados Mínimos Parciales Discriminantes (PLS-DA), entre otros (16).

El objetivo de este trabajo fue implementar el uso de algoritmos quimiométricos para la identificación de variaciones en el metaboloma del antagonismo microbiano entre *Pseudovibrio denitrificans* y *Vibrio harveyi*. Estas variaciones pueden ser usadas como herramienta para la búsqueda de moléculas con actividad antimicrobiana. Este trabajo representa un estudio preliminar cuyos resultados nos guiarán a la purificación y elucidación estructural de metabolitos con posible actividad antimicrobiana.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### Inducción del antagonismo

La cepa de *P. denitrificans* fue obtenida de muestras de invertebrados marinos sésiles, colectados en la Reserva Ma-

rina El Pelado, provincia de Santa Elena, Ecuador (-1,93514 S, -80,79939 O) en el extremo sur del Pacífico este tropical. La cepa empleada de *V. harveyi*, fue tomada del cepario del Centro Nacional de Acuicultura e Investigaciones Marinas (CENAIM-ESPOL).

Para inducir el efecto antagonista entre los microorganismos, el cultivo de *V. harveyi* fue ajustado por densidad óptica a 620 nm hasta una absorbancia de 0.6; equivalente a  $1 \times 10^8$  células por  $\text{mL}^{-1}$ . Se usó una solución de cloruro de sodio al 2% (J.T. Baker, Estados Unidos) para hacer la suspensión de bacterias. De esta suspensión bacteriana 200  $\mu\text{L}$  fueron inoculados por extensión en placas Petri que contenían agar marino (Difco, Estados Unidos). La cepa de *P. denitrificans* fue cultivada por 48h en placas de agar marino y recogida en forma de cúmulo con ayuda de un asa.

Se inoculó el cúmulo formado de *P. denitrificans* como un punto (de diámetro  $\sim 2-3$  mm) en la superficie de la placa de agar marino en la que previamente fue extendida la suspensión de *V. harveyi* para obtener el tratamiento de antagonismo. Las placas con el inóculo y el cúmulo fueron incubadas a 28 °C durante 72 horas en una incubadora (Heratherm® IGS 180, Thermo Scientific, Alemania). Como controles se cultivaron *V. harveyi* y *P. denitrificans* en placas separadas. Se incluyeron placas con medio de cultivo sin inocular como control negativo (blanco).

### Preparación de la muestra para cromatografía líquida

Se recuperaron tanto las colonias bacterianas (suspensión de bacterias) como el medio de cultivo utilizado. Las colonias fueron suspendidas en agua grado I y transferidas a embudos de separación. El medio de cultivo fue cortado en trozos de aproximadamente 1  $\text{cm}^3$  para luego ser transferidos a frascos con tapa rosca, los controles de bacterias cultivadas por separado y el medio de cultivo sin inocular recibieron el mismo tratamiento. Ambos tipos de muestra fueron sometidos a extracción con una parte de acetato de etilo grado analítico (J.T. BAKER, Estados Unidos) por cada parte de muestra. Se recuperó la fase orgánica y se evaporó el solvente en rotavapor (Buchi, RII, Suiza). Los residuos secos tanto de la muestra de suspensión de bacterias y de agar fueron sometidos a Extracción en Fase Sólida (SPE por sus siglas en inglés) con cartuchos SPE C18 (Thermo Scientific, HYPER-SEC, Estados Unidos), utilizando cinco diferentes eluyentes, 10 mL por cada uno:  $\text{H}_2\text{O}$  (F1),  $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$  1:1 (F2),  $\text{MeOH}$  (F3) (J.T. Baker, Trinidad y Tobago),  $\text{MeOH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 (F4), y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (F5) (SupraSolv®, Merck, Alemania). La primera y quinta fracción fueron almacenadas, las fracciones restan-

tes fueron evaporadas hasta sequedad.

Se recuperaron los residuos de SPE con el mismo solvente usado en la elución para cada fracción, se filtraron a través de filtros de 0.22  $\mu\text{m}$  y se inyectaron en el cromatógrafo líquido de ultra alta eficiencia con detector de arreglo de diodos y detector evaporativo de dispersión de luz (UPLC-DAD-ELSD) (Waters, H-CLASS 1, Singapur). Las corridas cromatográficas fueron ejecutadas con una columna de fase reversa ( $\text{C}_{18}$ ) de dimensiones 50 x 2.1 mm y de 1,7  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula (ACQUITY, Waters, Irlanda). La fase móvil estuvo constituida por acetonitrilo (Sigma-Aldrich, Corea del Sur) y agua grado I, acidificados con 0.1% de ácido trifluoroacético (Sigma-Aldrich, Francia). Se realizó un gradiente de agua (A) y acetonitrilo (B) de 0-2 minutos 10% B, de 2-10 minutos B aumentó al 100%, de 10-12 minutos B se mantuvo y finalmente de 12-15 minutos B bajó al 10%. La absorbancia se registró a 254 nm.

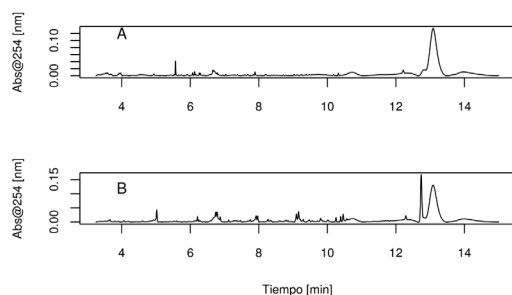
### Análisis de datos

Se tuvo un total de cuatro tratamientos (*P. denitrificans*, *V. harveyi*, antagonismo y blanco), con dos niveles (agar y suspensión de bacterias) con tres repeticiones cada uno, de las que se analizaron las fracciones F2, F3 y F4 por cada réplica, teniendo 72 cromatogramas como total. Los cromatogramas fueron exportados con el software Empower (Waters, versión 3.3, Massachusetts), e importados en el lenguaje estadístico R versión 3.4 para análisis posteriores. Todos los cromatogramas fueron recortados en los primeros 4 minutos. Después, se corrigió la línea de base y se procedió con el alineamiento de picos (17). Los datos fueron sometidos a un escalamiento y centrados en la media, como pretratamiento antes de realizar el PCA.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se pueden observar los cro-

matogramas de la fracción F3 del agar (Fig. 1A) y de la suspensión de bacterias (Fig. 1B) de las muestras en las que se indujo el antagonismo entre *P. denitrificans* y *V. harveyi*. El análisis de reconocimiento de patrones fue empleado para encontrar las diferencias entre las cepas cultivadas individualmente, el antagonismo entre ellas y el blanco de agar (no inoculado). Una vez corregida la línea base, se procedió con el PCA con datos centrados en la media, y escalados. El centrar en media corrige las señales producidas por artefactos químicos, como impurezas o cambios bruscos de fase móvil. Mientras que el escalado promueve que todas las variables tengan un mismo factor de importancia.



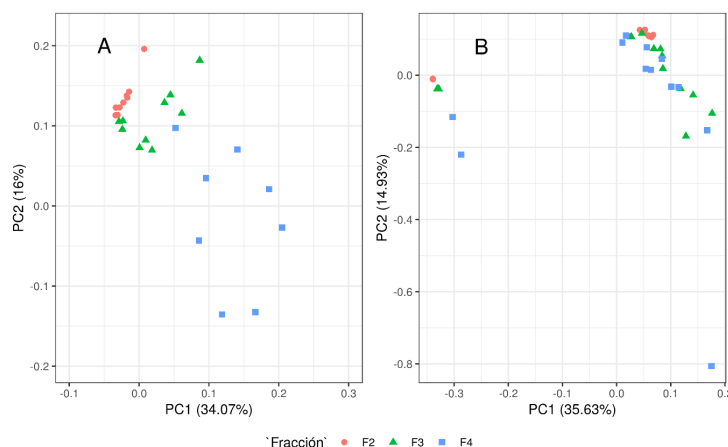
**Figura 1.** Cromatogramas representativos del antagonismo entre *Pseudovibrio denitrificans* y *Vibrio harveyi*. A es el cromatograma de la fracción F3 del agar y B es el cromatograma de la fracción F3 de la suspensión de bacterias. La cromatografía fue realizada en fase reversa con gradiente, una columna C18 y la absorbancia fue medida a 254 nm con un detector de arreglo de diodos (DAD).

En la figura 2 se pueden observar los resultados del PCA, tanto para los cromatogramas del agar (Fig. 2A) como los cromatogramas de las suspensiones de bacterias (Fig. 2B).

Mediante la comparación de la dispersión de los cromatogramas en el espacio proyectado en los dos primeros Componentes Principales (PC), se puede observar que las muestras de agar (Fig. 2A) tienen una mejor separación entre grupos de fracciones recolectadas por SPE en comparación con la misma proyección para las muestras de colonias (Fig. 2B). Esta mejor separación en grupos para las muestras de agar indica una mayor diversidad de compuestos presentes en el medio de cultivo en comparación con los compuestos presentes en las

muestras de bacterias.

Análogamente, se cree que acciones de competencia y/o antagonismo por sustrato en organismos de ambientes acuáticos están relacionados con la secreción de compuestos de carácter hostil que se difunden en el medio, ayudando a la competencia con otros individuos (18).



**Figura 2.** Análisis de Componentes Principales (PCA) de los cromatogramas de las fracciones F2, F3 y F4 del agar (A) usado en el cultivo de las bacterias y de la suspensión de bacterias (B) recuperadas luego del cultivo. Todos los cromatogramas fueron centrados en media y escalados, con  $n = 36$  para el agar y  $n = 36$  para la suspensión de bacterias.

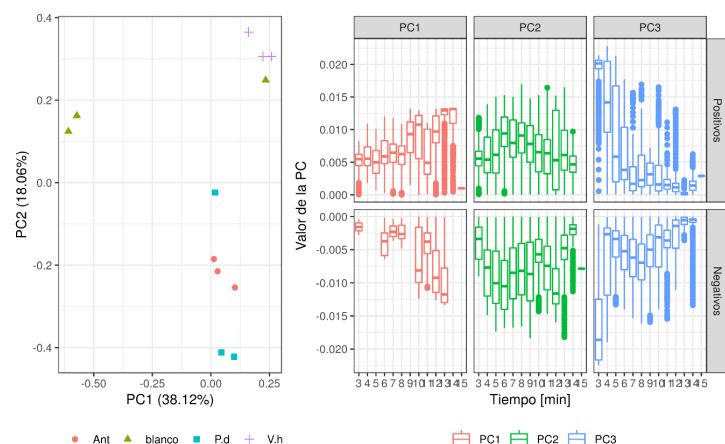
Los cromatogramas de las fracciones F2 y F4 del medio de cultivo presentan solapamiento y esparcimiento severo, respectivamente (Fig. 2A); por lo que fueron descartados para los análisis discriminantes posteriores para encontrar grupos dentro de las fracciones. Por lo tanto, se realizó el PCA solo para los picos de los cromatogramas de F3 de las muestras de agar para los distintos tratamientos.

En la figura 3 se presentan los scores del análisis de los tratamientos *P. denitrificans* (P.d.), *V. harveyi* (V.h.), Antagonismo (Ant.) y Blanco (Fig. 3A), y también se presentan los loadings (Fig. 3B). Por un lado, podemos analizar la dispersión de los cromatogramas para encontrar similitudes entre ellos (Fig. 3A).

Existe una estrecha relación entre los cromatogramas de antagonismo con los de *P. denitrificans*, por lo que se asume que el metaboloma de estos dos grupos están más relacionado entre sí, y son diferentes con el blanco y *V. harveyi*. Además el blanco y *V. harveyi* son diferentes entre sí, a pesar de que una de las tres réplica del blanco se encuentra cercana a *V. harveyi*, esto podría deberse a un artefacto en el procesamiento de las muestras.

En otras palabras, los tratamientos *P. denitrificans* y antagonismo presentan más compuestos similares entre si en algún

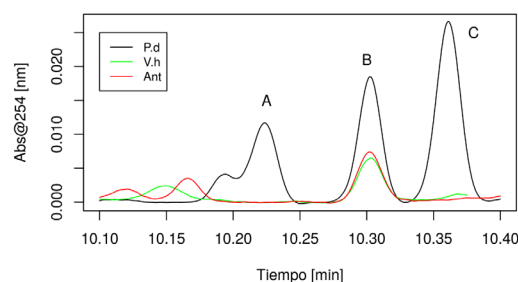
punto del cromatograma. Adicionalmente, con el objetivo de encontrar los compuestos responsables de la clasificación de las muestras, se analizaron los loadings negativos (Fig. 3B) de los dos primeros PCs, encontrando que en ambos componentes, entre el minuto 10 y 11 se encuentran compuestos que producen separación entre las muestras.



**Figura 3.** PCA de los cromatogramas de la fracción F3 del agar. En A se presentan los scores del análisis de los tratamientos *P. denitrificans* (P.d.), *V. harveyi* (V.h.), Antagonismo (Ant.) y Blanco. En B se presentan los loadings negativos de los dos primeros Componentes Principales (PCs) con  $n = 12$ . Entre los dos primeros componentes se expresa un total de 56.18% de la varianza de los datos. Por la disposición de los cromatogramas en A, se puede inferir que el perfil metabólico del antagonismo es más parecido al perfil de *P. denitrificans*. Además, en B es apreciable que el minuto 10 alberga los picos de mayor importancia discriminante.

Se realizó una inspección supervisada de todos los cromatogramas basados en los menores loadings obtenidos (Fig. 4). En base a la figura 3B se establece que en el minuto 10 existen compuestos cuya intensidad y/o presencia cambia entre tratamientos. Los tres compuestos más variables se muestran en la Figura 4 (A, B y C).

El compuesto A (Fig. 4) cambia levemente su tiempo de retención entre tratamientos. El compuesto B tiene la misma intensidad para *V. harveyi* y antagonismo, sin embargo, la intensidad para *P. denitrificans* es el doble, por lo que la interacción de antagonismo suprime la producción de este compuesto en las cepas de *P. denitrificans* pero no en *V. harveyi*. Adicionalmente, el pico C es producido únicamente en *P. denitrificans*, y su ausencia en el tratamiento de antagonismo sugiere que dicho compuesto ha sido metabolizado durante la interacción bacteriana. En otras palabras, es probable que el pico C sea un compuesto que pertenezca al armamento químico de *P. denitrificans* contra su antagonista. Una confirmación estructural de las moléculas de interés representadas por los picos A, B y C debe hacerse con el uso de herramientas de mayor poder analítico tales como espectrometría de masas, espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.



**Figura 4.** Inspección de cromatogramas representativos en el minuto 10. Se aprecian diferencias entre tres picos: A, B y C. El pico A está presente en *P. denitrificans* y en el Antagonismo (con un leve cambio en el tiempo de retención). El pico B, presenta la misma intensidad para *V. harveyi* y el Antagonismo, pero tiene el doble de intensidad para *P. denitrificans* por lo que se presume que la interacción entre estas cepas induce la supresión del pico B en *P. denitrificans*. El pico C es observado únicamente en *P. denitrificans* sugiriendo que este compuesto puede intervenir en la interacción con *V. harveyi*.

## IV. CONCLUSIONES

Este trabajo presenta la aplicación de algoritmos quimiométricos en conjunto con la cromatografía líquida de ultra alta eficiencia acoplada a un detector de arreglo de diodos para el entendimiento del antagonismo microbiano entre *P. denitrificans* y *V. harveyi*. Con un análisis no supervisado como el PCA se estableció el tipo de matriz con mayor variabilidad de metabolitos entre tratamientos, siendo el medio de cultivo.

Adicionalmente, el PCA de los cromatogramas de la fracción F3 del medio de cultivo determinó similitudes entre los tratamientos de antagonismo y *P. denitrificans*, así como también determinó diferencias del blanco con los demás tratamientos. Mediante el análisis de loadings se identificó tres entidades químicas de importancia en esta relación de similitudes y diferencias de la fracción F3 del agar.

La inspección supervisada de las tres entidades químicas identificadas nos sugiere su participación en el antagonismo, reduciendo significativamente el rango de búsqueda para análisis posteriores que determinarán la estructura molecular de estas entidades.

De esta manera, el uso de la cromatografía líquida de ultra alta eficiencia junto con algoritmos quimiométricos demostró ser una herramienta útil para el análisis y entendimiento del metaboloma presente en el antagonismo de *P. denitrificans* y *V. harveyi* facilitando el tratamiento de una gran cantidad de datos y

reduciendo el tiempo necesario para análisis posteriores.

## V. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e

Innovación (SENESCYT) en el marco del proyecto "Caracterización de la biodiversidad microbológica y de invertebrados de la reserva marina El Pelado a escalas taxonómica, metabolómica y metagenómica, para uso en salud humana y animal" con permiso de investigación 005-17 IC-FAU-DPSE/MA y contrato de acceso a recurso genético MAE-DNB-CM-2015-0021.

## R eferencias

1. Burgess JG, Jordan EM, Bregu M, Mearns-Spragg A, Boyd KG. Microbial antagonism: a neglected avenue of natural products research. *Journal of Biotechnology* 70(1-3):27-32. [*Archidoris pseudoargus* p. 30. *J Biotechnol* 70. 1999;70:27-32.
2. Rypien KL, Ward JR, Azam F. Antagonistic interactions among coral-associated bacteria. *Environ Microbiol.* 2010;12(1):28-39.
3. You THC, Feng LZC, Kong JWF. Biocontrol potential of antagonist *Bacillus subtilis* Tpb55 against tobacco black shank. *BioControl.* 2015;
4. Spadaro D, Droby S. Trends in Food Science & Technology Development of biocontrol products for postharvest diseases of fruit : The importance of elucidating the mechanisms of action of yeast antagonists. *Trends Food Sci Technol* [Internet]. 2016;47:39-49. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2015.11.003>
5. Palazzini J, Roncallo P, Cantoro R, Yerkovich N, Echenique V, Torres A, et al. Reduction of Deoxynivalenol Accumulation and Phytohormone Induction by Two Selected Antagonists. *Toxins (Basel).* 2018;10(88).
6. Khabbaz SE, Zhang L, Cáceres LA, Sumarah M, Wang A, Abbasi PA. Characterisation of antagonistic *Bacillus* and *Pseudomonas* strains for biocontrol potential and suppression of damping-off and root rot diseases. *Ann Appl Biol.* 2015;166(3):1-16.
7. Raina J-B, Tapiolas D, Motti CA, Foret S, Seemann T, Tebben J, et al. Isolation of an antimicrobial compound produced by bacteria associated with reef-building corals. *PeerJ.* 2016;4:e2275.
8. Penesyan A, Tebben J, Lee M, Thomas T, Kjelleberg S, Harder T, et al. Identification of the Antibacterial Compound Produced by the Marine Epiphytic Bacterium *Pseudovibrio* sp. D323 and Related Sponge-Associated Bacteria. *Mar Drugs.* 2011 Aug;9(8):1391-402.
9. Murray JA. Qualitative and quantitative approaches in comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J Chromatogr A* [Internet]. 2012;1261:58-68. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.012>
10. Patti G, Yanes O, Siuzdak G. Metabolomics: The apogee of the omics trilogy. *Int J Pharm Pharm Sci.* 2012;5(SUPPL. 2):45-8.
11. Madsen R, Lundstedt T, Trygg J. Chemometrics in metabolomics-A review in human disease diagnosis. *Anal Chim Acta.* 2010;659(1-2):23-33.
12. Fiehn O. Metabolomics--the link between genotypes and phenotypes. *Plant Mol Biol* [Internet]. 2002;48(1-2):155-71. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11860207>
13. Theodoridis GA, Gika HG, Want EJ, Wilson ID. Liquid chromatography-mass spectrometry based global metabolite profiling: A review. *Anal Chim Acta* [Internet]. 2012;711:7-16. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2011.09.042>
14. Fraga CG, Prazen BJ, Synovec RE. Objective data alignment and chemometric analysis of comprehensive two-dimensional separations with run-to-run peak shifting on both dimensions. *Anal Chem.* 2001;73(24):5833-40.
15. Szymańska E. Modern data science for analytical chemical data – A comprehensive review. *Anal Chim Acta.* 2018;1028.
16. Bartel J, Krumsiek J, Theis FJ. Statistical Methods for the Analysis of High-Throughput Metabolomics Data. *Comput Struct Biotechnol J* [Internet]. 2013;4(5):e201301009. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2001037014600520>
17. Wehrens R, Bloemberg TG, Eilers PHC. Fast parametric time warping of peak lists. *Bioinformatics.* 2015;31(18):3063-5.
18. Mille-Lindblom C, Fischer H, Tranvik LJ. Antagonism between bacteria and fungi: Substrate competition and a possible tradeoff between fungal growth and tolerance towards bacteria. *Oikos.* 2006;113(2):233-42.

# ESTIMACIÓN DE UN MODELO ECONÓMETRICO QUE RELACIONA EL DELITO DE CONTRABANDO CON LA DEVALUACIÓN DEL PESO COLOMBIANO Y SOL PERUANO

**Estimation of an econometric model that relates the crime of contraband with the devaluation of the Colombian peso and Peruvian sol**

Mauricio Abril- Donoso\*, Nancy Chariguamán - Maurisaca

Escuela Superior Politécnica del Chimborazo, Riobamba, Ecuador.

\*mauricio.abrildo@esPOCH.edu.ec

## Resumen

El objetivo del estudio es poder explicar el comportamiento del delito de contrabando, en función de las devaluaciones de las monedas de Colombia y Perú. La información se recopiló de las denuncias de contrabando de la base de delitos de la Fiscalía General del Estado de Ecuador (FGE), se recabó también las cotizaciones mensuales en promedio alcanzadas por el Peso colombiano de la Superintendencia Financiera de Colombia ([www.superfinanciera.gov.co](http://www.superfinanciera.gov.co)) y por el sol peruano de la página web investing.com (<https://es.investing.com/currencies/usd-pen-historical-data>). Los resultados muestran la correcta estimación del modelo econométrico para el contrabando, además de como las variables explicativas generan el cometimiento del delito de contrabando, esto permitirá que las autoridades gubernamentales puedan tomar medidas económicas para proteger el mercado interno y externo del País

**Palabras claves:** contrabando, devaluaciones, modelo econométrico.

## Abstract

The objective of the study is to explain the behavior of the crime of contraband, based on the devaluations of the Colombian and Peruvian currencies. The information was collected from the allegations of contraband of the base of crimes of the Fiscalía General de Estado de Ecuador (FGE), the monthly quotes were also collected on average reached by the Colombian Peso of the Financial Superintendence of Colombia ([www.superfinanciera.gov.co](http://www.superfinanciera.gov.co)) and the Peruvian sol of the website investing.com (<https://es.investing.com/currencies/usd-pen-historical-data>). The results show the correct estimation of the econometric model for the contraband, in addition to how the explanatory variables generate the commission of the crime of contraband, this will allow the governmental authorities to take economic measures to protect the internal and external market of the Country.

**Key words:** contraband, devaluations, econometric model.

**Fecha de recepción:** 13-12-2018

**Fecha de aceptación:** 11-06-2019

## I. INTRODUCCIÓN

A partir del segundo semestre del 2015 en el Ecuador se tiene una desaceleración de la economía producto de la caída del precio del petróleo y de la apreciación del dólar (Ecuadorinmediato. [Internet], 2016), lo que genera un fuerte impacto en la economía del Ecuador, así el índice de pobreza en junio de 2014 redujo en 24%, mientras que en junio de 2015 redujo el 22% (1).

Este fenómeno afectó también a nuestros vecinos Colombia y Perú quienes adoptaron medidas económicas para minimizar el impacto en sus economías, la principal medida implementada fue la devaluación de sus monedas locales, que a diferencia de nuestro país no podemos

adoptarla ya que nuestra moneda oficial es el Dólar americano.

Las acciones tomadas por nuestros vecinos tienen un impacto directo en nuestra economía, ya que un efecto directo de la devaluación es la apreciación del Dólar respecto a estas monedas, esto a su vez genera un incremento en el precio de los productos en el Ecuador respecto a Colombia y Perú, ante esto en septiembre de 2015 entró en vigencia la aplicación de salvaguardas por balanza de pagos a los bienes (1).

Todo esto suponemos impacta en el cometimiento del delito de Contrabando (ver figura 1), ya que es rentable la venta de productos provenientes de Perú y Colombia en nuestro País, además de que muchas familias se proveen de productos básicos en Colombia y Perú muchos cometiendo sin conocimiento el delito de contrabando.

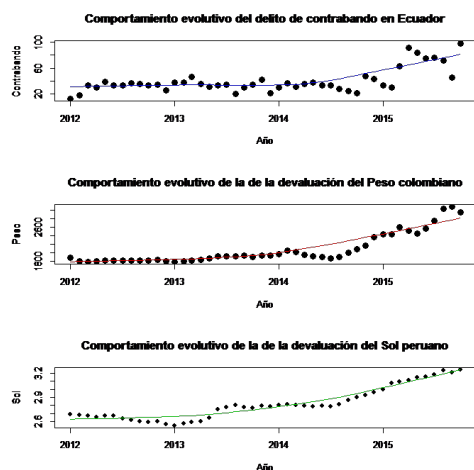


Figura 1. Evolución del Contrabando; devaluación del peso colombiano, Sol peruano respecto al dólar.

En la figura 1 se muestra el comportamiento evolutivo de las variables que intervendrán en la estimación del modelo econométrico, como variable dependiente la evolución de las denuncias del delito de Contrabando, mientras que como variables explicativas las devaluaciones de monedas de Perú y Colombia. Con esto, el modelo pretende estimar la

relación que existe entre el contrabando en función de la devaluación del peso colombiano y del sol peruano.

Para el procesamiento de la información se utilizará el paquete estadístico “R”, mientras que para la estimación, corrección y validación del modelo econométrico con el uso del paquete lmtest de “R”.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS.

El modelo que se quiere estimar es del siguiente tipo (2):

$$y_t = \beta_1 + \beta_2 x_{1t} + \beta_3 x_{2t} + u_t \quad (1)$$

Que es la expresión del modelo lineal que relaciona una variable dependiente con dos variables independientes más un error, donde:

$$y_t = \text{Contrabando}$$

$$x_{1t} = \text{Devaluación peso}$$

$$x_{2t} = \text{Devaluación sol}$$

En un inicio se estima el modelo lineal para luego hacer el diagnóstico sobre los parámetros estimados y probar la validez de este, la prueba de hipótesis sobre los coeficientes es la siguiente:

$$\{H_0 : \beta = 0\}$$

| Coefficientes                                            | Estimación | Error estándar | Valor - t | Pr(> t ) |
|----------------------------------------------------------|------------|----------------|-----------|----------|
| Intercepción                                             | -44.57476  | 51.77805       | -0.861    | 0.3941   |
| Peso Colombiano                                          | 0.03542    | 0.01626        | 2.179     | 0.0349   |
| Sol Peruano                                              | 4.07405    | 29.22545       | 0.139     | 0.8898   |
| Error estándar residual: 13.09 con 43 grados de libertad |            |                |           |          |
| R-cuadrado: 0.5351, R-cuadrado ajustado: 0.5135          |            |                |           |          |
| Estadístico-F: 24.75 con 2 y 43 GL. p-valor: 1.233e-09   |            |                |           |          |

Tabla 1. Parámetros del modelo lineal con variable dependiente Contrabando

La tabla 1 muestra las estimaciones por medio de mínimos cuadrados ordinarios (3) de los parámetros del modelo planteado, con sus estadísticos para probar la hipótesis nula de que todos los parámetros son cero. Se muestra también el coeficiente de correlación del modelo el cual es de 0,5135 un coeficiente algo aceptable.

| Estimadores     | GL | Suma de Cuadrados | Media de Suma de Cuadrados | Valor F | Pr(>F)  |
|-----------------|----|-------------------|----------------------------|---------|---------|
| Peso Colombiano | 1  | 8480.3            | 8480.3                     | 49.47   | 1.2e-08 |
| Sol Peruano     | 1  | 3.3               | 3.3                        | 0.02    | 0.8898  |
| Residuos        | 43 | 7371.0            | 171.4                      |         |         |

Tabla 2. Análisis de Varianza y suma de cuadrados del modelo estimado

En la tabla 2 se muestra el análisis de varianza del modelo estimado, se observa que se tiene valores altos para las sumas de cuadrados esperadas del peso colombiano y para la suma de cuadrados de los residuos, sin embargo, la prueba F es significativa a un nivel del 5%. Este comportamiento hace suponer que se tiene que realizar pruebas para identificar problemas de heteroscedasticidad y autocorrelación (4).

Esta prueba muestra que la única variable que se relaciona con el contrabando es la devaluación del peso colombiano ya que tiene un p-valor menor al 5%, que indica que se rechaza la hipótesis nula para este parámetro, los otros dos parámetros intersección y el parámetro para la devaluación del sol peruano no rechazan la hipótesis nula

ya que su p-valor es mayor a 5%. Continuando con la validación del modelo, se presenta el comportamiento de los residuos en los siguientes gráficos.

La figura 2 muestra el comportamiento de los residuos en relación con los valores estimados de la variable dependiente y con los residuos estandarizados, además de los gráficos de normalidad y de las distancias de los residuos a los valores de la variable dependiente. Es claro que los residuos no se comportan aleatoriamente ni tampoco siguen una distribución normal.

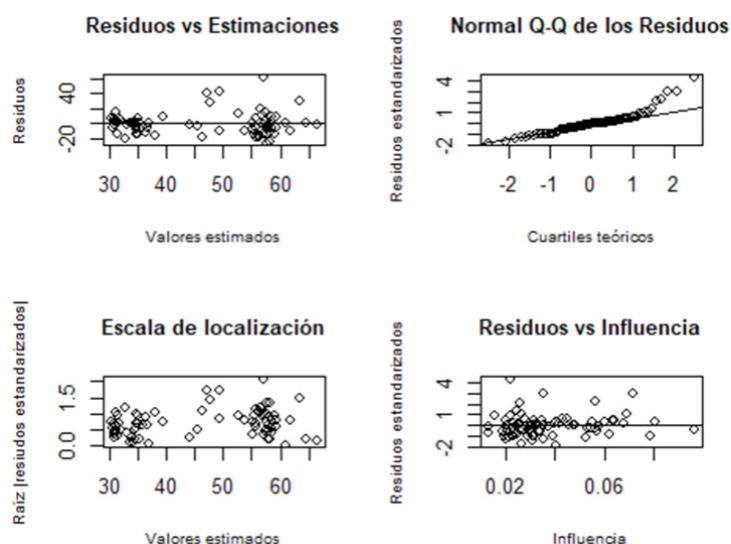


Figura 2. Comportamiento de los residuos, pruebas aleatorias

Esto indica la posible presencia de heteroscedasticidad, por lo cual se realizan algunas pruebas para probar la hipótesis de ausencia de heteroscedasticidad y poder corregirla.

La figura 3 muestra como los residuos al cuadrado se distribuyen, con los valores estimados del modelo, y las variables explicativas devaluación del peso colombiano y devaluación del sol peruano.

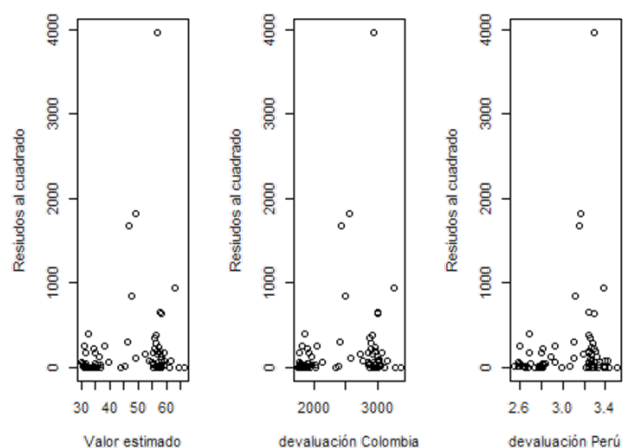


Figura 3. Análisis de los residuos según variables dependiente y explicativas.

Según este análisis los residuos crecen según aumenta los valores estimados del contrabando, y las devaluaciones del peso y el sol, cabe resaltar que con el peso colombiano aumenta mucho más los residuos al cuadrado, aunque la relación con la devaluación del sol es más definida.

Se analizan dos contrastes para detectar la posible presencia de heteroscedasticidad.

| CONTRASTE                | DESCRIPCIÓN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | PRUEBA Y P-VALOR                                          |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Goldfeld y Quandt (1965) | <p>Supone que <math>\sigma_t^2</math> depende de <math>z_t</math></p> <p>El contraste consiste en:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Ordenar las observaciones de <math>z_t</math> de mayor a menor.</li> <li>Omitir p observaciones de la mitad de la muestra.</li> <li>Estimar dos veces el modelo original con las <math>\frac{T-p}{2}</math> variables iniciales y finales.</li> <li>El cociente <math>\varphi = \frac{SR_2}{SR_1}</math> que sigue <math>F_{m,m}</math> con <math>m = \left(\frac{T-p}{2}\right) - k</math>.</li> </ol> <p>Si el valor del estadístico excede el valor de la tabla se rechaza la hipótesis nula.</p>                                                                                                                                                                | <p>GQ=3.3419<br/>G1=20<br/>G2=20<br/>p-valor=0.004791</p> |
| Breusch y Pagan          | <p>Suponemos que: <math>\sigma_t^2 = h(z_t' \alpha) = h(\alpha_0 + \alpha_1 z_{1t} + \alpha_2 z_{2t} + \dots + \alpha_p z_{pt})</math></p> <p>Se prueba la hipótesis <math>H_0 : \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_p = 0</math></p> <p>Se efectúa como sigue:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Estimar por MCO y obtener los residuos.</li> <li>Se normalizan los residuos <math>\hat{e}_t^2 = \frac{\hat{u}_t^2}{\hat{\sigma}_u^2} \quad t = 1, 2, \dots, T</math></li> <li>Se estima la regresión de <math>\hat{e}_t^2</math> sobre una constante y <math>z_{1t}, z_{2t}, \dots, z_{pt}</math> se tiene<br/>ST=SE+SR</li> <li>Se estima SE/2 se distribuye con una <math>X_p^2</math></li> </ol> <p>Si el valor del estadístico t es mayor que el punto crítico, se rechaza la hipótesis nula.</p> | <p>BP=16.704<br/>G1 =2<br/>p-valor=0.0002359</p>          |

**Tabla 3.** Contrastes para detectar la heteroscedasticidad con paquete lmtest de R

Todos los contrastes que se presentan en la tabla 3, indican presencia de heteroscedasticidad, como el de Breush y Pagan (5) ahora lo que sigue es estimar la forma de la heteroscedasticidad, que variables la producen para poder corregirla.

Para esto vamos a utilizar el contraste de Glesjer (6), el cual además de identificar la presencia de heteroscedasticidad, trata también de identificar la verdadera estructura de esta, no limitándose a estructuras lineales.

Para esto se estima la siguiente regresión de los residuos sobre una variable explicativa.

$$\left| \hat{u}_t \right| = \delta_0 + \delta_1 z_t^h + v_t \quad (2)$$

Esto para distintos valores de  $h$ :

$$h = \left\{ -1, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\} \quad (3)$$

Con esto se escoge el valor de  $h$  que proporcione la mejor regresión.

Una vez que se han probado los modelos para todos los posibles valores de  $h$ , tanto para la devaluación del peso colombiano como del sol peruano, se tiene que los mejores modelos se tienen para  $h=-1$  para el peso colombiano y para  $h=1$  para el sol peruano.

De estos el que mejor se comporta según los estimadores, es el que se estimó para el peso colombiano, con este modelo se corrige el modelo estimado inicial y se tiene los nuevos estimadores MCG del modelo inicial.

Se realizan las siguientes transformaciones sobre las variables originales, del modo siguiente:

W1=contrabando/estimación (2)

Z1=1/estimación (2)

Z2=devaluación peso/estimación (2)

Z3=devaluación sol/estimación (2)

Con lo que se estima el modelo siguiente:

| Coeficientes                                             | Estimación | Error estándar | Valor - t | Pr(> t ) |
|----------------------------------------------------------|------------|----------------|-----------|----------|
| Z1                                                       | 47.45373   | 32.94542       | 1.44      | 0.157004 |
| Z2                                                       | 0.06126    | 0.01505        | 4.07      | 0.000198 |
| Z3                                                       | -47.63045  | 20.27074       | -2.35     | 0.023449 |
| Error estándar residual: 1.205 con 43 grados de libertad |            |                |           |          |
| R-cuadrado: 0.9487, R-cuadrado ajustado: 0.9451          |            |                |           |          |
| Estadístico-F: 265.1 con 3 y 43 GL. p-valor: 2.2e-16     |            |                |           |          |

Tabla 4. Estimación del modelo lineal transformado

En la tabla 4 se muestra los estimadores del modelo corregido, en la misma se observa que los estimadores de la devaluación del Peso colombiano y la devaluación del Sol peruano ya son estadísticamente significativos y rechaza la hipótesis nula de que estos son cero. De igual forma el valor de R-cuadrado mejora considerablemente, por lo que se tiene un modelo aceptable.

| Estimadores | GL | Suma de Cuadrados | Media de Suma de Cuadrados | Valor F | Pr(>F)   |
|-------------|----|-------------------|----------------------------|---------|----------|
| Z1          | 1  | 1122.08           | 1122.08                    | 772.6   | 2.24e-16 |
| Z2          | 1  | 25.04             | 25.04                      | 17.2    | 0.00015  |
| Z3          | 1  | 8.02              | 8.02                       | 5.5     | 0.02344  |
| Residuos    | 43 | 62.45             | 1.45                       |         |          |

Tabla 5. Tabla ANOVA del modelo transformado

En la tabla 5 se presenta las sumas de cuadrados para las variables y los residuos, la cual indica que son todas estadísticamente significativas, que ratifica la validez del modelo estimado. Se puede observar que los valores de las sumas esperadas de Colombia y de los residuos disminuyen considerablemente.

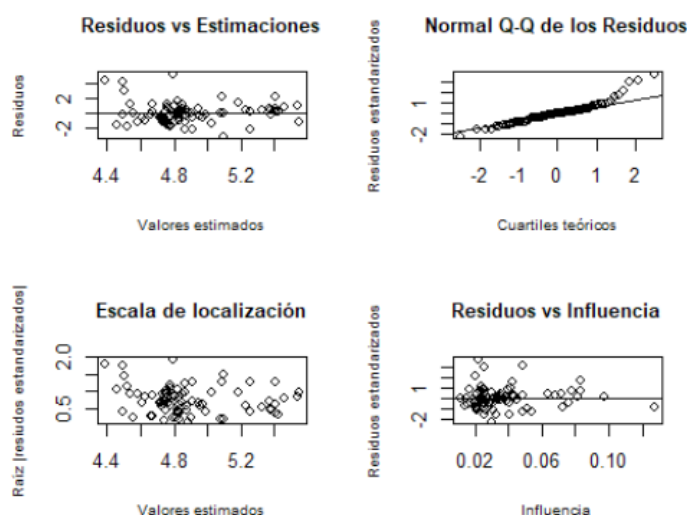


Figura 4. Residuos del modelo corregido heteroscedasticidad

El nuevo modelo estimado que se corrigió la presencia de heteroscedasticidad, según la metodología propuesta por Glesjer, aplicando las pruebas de heteroscedasticidad del paquete lmtest de R (7), observamos que ya no se rechaza la hipótesis nula de que el modelo es homoscedástico como se muestra en la tabla 6.

BP = 1.7415, GL = 2, Valor-p = 0.4186

Hipótesis alternativa: Heteroscedasticidad es mayor que 0

Tabla 6. Prueba de Breusch-Pagan para heteroscedasticidad

Una vez que se ha corregido la heteroscedasticidad, se investiga el nivel de autocorrelación de los errores mediante el método de Durbin-Watson (8).

$$d = \frac{\sum_{t=2}^n (\hat{u}_t - \hat{u}_{t-1})^2}{\sum_{t=1}^n \hat{u}_t^2} \quad (3)$$

Con esto se trata de estimar un modelo autorregresivo de primer orden de los errores correlacionados.

$$u_t = \rho u_{t-1} + \varepsilon_t \quad (4)$$

Donde:

$$\hat{\rho} = \frac{\sum \hat{u}_t \hat{u}_{t-1}}{\sum \hat{u}_t^2} \quad (5)$$

Expresando el estimador  $d$  en términos de  $\hat{\rho}$  tenemos

$$d \approx 2(1 - \hat{\rho}) \quad (6)$$

Pero, como  $-1 \leq \rho \leq 1 \Rightarrow 0 \leq d \leq 4$

En el paquete lmtest de R se tiene también este contraste para identificar el nivel de autocorrelación y si este influye en la validez del modelo estimado y que esta corregido de heteroscedasticidad.

DW = 1.2667, Valor-p = 0.001857

Hipótesis alternativa: La verdadera autocorrelación es mayor que 0

Tabla 7. Prueba de autocorrelación de los errores.

Aplicando la prueba de Durbin-Watson se observa que se rechaza la hipótesis nula de ausencia de autocorrelación, bajo estas hipótesis se tiene que corregir la autocorrelación estimando una regresión sobre los residuos y estimando el coeficiente de autocorrelación de primer orden.

| Coefficientes                                            | Estimación | Error estándar | Valor-t | Pr(> t ) |
|----------------------------------------------------------|------------|----------------|---------|----------|
| ET1                                                      | 0.2803     | 0.1328         | 2.11    | 0.0406   |
| Error estándar residual: 1.038 con 44 grados de libertad |            |                |         |          |
| R-cuadrado: 0.09187, R-cuadrado ajustado: 0.07123        |            |                |         |          |
| Estadístico-F: 4.451 con 1 y 44 GL. p-valor: 0.0406      |            |                |         |          |

Tabla 8. Coeficiente de correlación para AR(1)

Con la estimación del coeficiente de primer orden se procede a transformar las variables originales y realizar una nueva estimación de los coeficientes, las transformaciones sugeridas son las siguientes:

$$wtt = w1_t - 0.28 * w1_{t-1}$$

$$v0tt = z1_t - 0.28 * z1_{t-1}$$

$$v1tt = z2_t - 0.28 * z2_{t-1}$$

$$v2tt = z3_t - 0.28 * z3_{t-1}$$

Con estas transformaciones se procede a estimar el nuevo modelo como sigue.

| Coefficientes                                            | Estimación | Error estándar | Valor-t | Pr(> t ) |
|----------------------------------------------------------|------------|----------------|---------|----------|
| V0TT                                                     | 38.25459   | 38.52959       | 0.993   | 0.32646  |
| Z2                                                       | 0.05579    | 0.01711        | 3.260   | 0.00221  |
| Z3                                                       | -40.10102  | 23.25522       | -1.724  | 0.09199  |
| Error estándar residual: 1.085 con 42 grados de libertad |            |                |         |          |
| R-cuadrado: 0.9285, R-cuadrado ajustado: 0.9234          |            |                |         |          |

Tabla 9. Estimación del modelo para corregir la autocorrelación

Se tienen una nueva estimación de los coeficientes del modelo transformado.

DW = 1.9644, Valor-p = 0.3394

Hipótesis alternativa: La verdadera autocorrelación es mayor que 0

Tabla 10. Prueba de errores del modelo corregido

Con la prueba ya no se rechaza la hipótesis nula de ausencia de autocorrelación, ya que el valor del estadístico es próximo a 2 y con un p-valor de 0,34, esto indica que el modelo estimado está libre de autocorrelación.

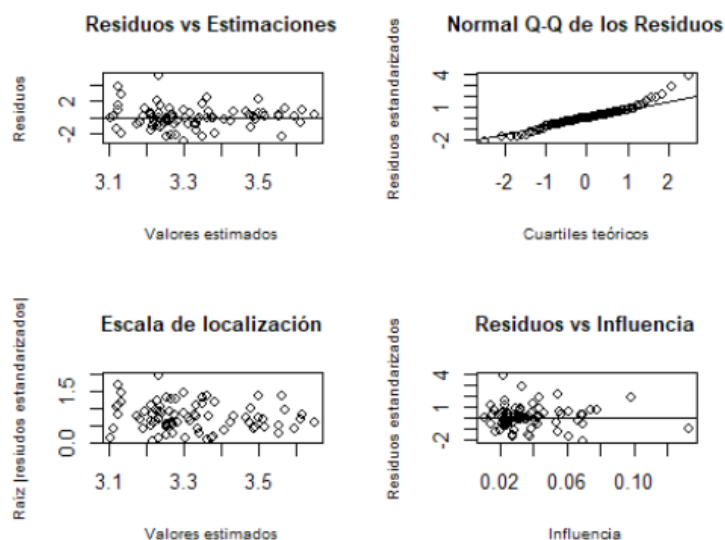


Figura 5. Residuos del modelo corregido autocorrelación

En la figura 5 se muestra cómo se distribuyen los residuos del modelo estimado corregido de autocorrelación, la misma que confirma los resultados y pruebas de los estimadores y nos permite validar el modelo estimado.

### III. RESULTADOS

Con esto el modelo que mejor ajusta la estimación del contrabando en términos de la devaluación del peso colombiano y la devaluación del sol peruano, corregido tanto de heteroscedasticidad como de autocorrelación es el siguiente:

$$\widehat{contrabando} = 38,25 + 0,056 * \widehat{colombia} - 40,1 * \widehat{peru} + u_t \quad (7)$$

Modelo que como se mostró en el apartado anterior supera las pruebas estadísticas y se tiene el modelo validado, con esto se puede indicar que:

- Se tiene una relación lineal del delito de contrabando con la devaluación de las monedas de Colombia y Perú, las cuales intervienen en el cometimiento de este delito.

- Cuando Colombia devalúa su moneda en 100 pesos el contrabando se incrementa en 6 casos adicionales, mientras que, si Perú devalúa su moneda en 100 Pesos, se reduciría el contrabando en 40 puntos.

- Este fenómeno puede deberse a que si los dos estimadores son positivos el contrabando crecería infinitamente, lo cual no es verdad y claro el país que más ha devaluado la moneda ha sido Colombia.

#### IV. DISCUSIÓN

El contrabando al ser un delito internacional y que obedece a generar economías ilegales (9), es claro que tiene que ser evidenciado y descubierto al igual que otros delitos como el narcotráfico, tráfico de armas, tráfico de combustibles, etc., esto es no se tiene víctimas afectadas por este delito, sino que el afectado es el Estado ecuatoriano. De los estimadores que se obtuvo se pueden realizar las siguientes consideraciones para que el descubrimiento y judicialización tenga mejores resultados (10):

- Se puede relacionar el contrabando con otras variables que pueden también influir especialmente en frontera sur limítrofe con el Perú, donde se el estimador si este país aumenta la devaluación de su moneda local, el contrabando disminuiría, esto puede deberse, a que por reportes de fiscalía por esta frontera se tiene un mayor delito de tráfico de combustibles como gasolina, Diesel y gas doméstico. Lo que podría ser más rentable económicamente para quienes ejecutan estos delitos.
- Otro aspecto que se debe tener en cuenta es la Política Tributaria que se tiene en cada País limítrofe con el Ecuador.
- Sería importante el estudiar los productos y mercancías que más se contrabandean en las fronteras y determinar su influencia en la estimación del modelo.
- Se debe considerar es la geografía de las dos fronteras, la

extensión de la frontera y las distancias a las ciudades donde se llevará la mercadería de contrabando para su comercialización.

#### V. CONCLUSIONES

- El contrabando es un delito económico, como tal obedece en gran parte al comportamiento de la economía nacional, este se incrementa con la apreciación del dólar americano, dado que los precios de artículos importados suben en nuestros países, mientras que en nuestros vecinos Colombia y Perú los mismos productos tienen menor precio, ya que al tener moneda propia pueden devaluar la misma.
- Para minimizar el cometimiento de este delito en el País, es necesario implementar salvaguardas en el mercado nacional desde el campo económico.
- Dado que se tiene un número importante de personas que adquieren productos en Colombia y Perú, y el limitado personal aduanero no abastece en el control y descubrimiento de este y otros delitos en frontera sur y norte, se tiene que implementar medidas económicas que permitan tributar sobre los artículos y productos que se ingrese a nuestro País.
- Se tiene que realizar un seguimiento sobre indicadores económicos internacionales, de forma que se pueda tener una reacción adecuada sobre el comportamiento fluctuante y dinámico del mercado internacional.

## Referencias

1. Contrabando. Fiscalía General del Estado. 2015. 2015, Perfil Criminológico, pág. 16.
2. Ecuadorinmediato. [Internet]. 2016. Ecuador afectado por crisis económica mundial, Gobierno privilegia inversión a creación de fondos de ahorro. ECUADORINMEDIATO.com. [En línea] 01 de 01 de 2016. Disponible en: [http://ecuadorinmediato.com/index.php?module=Noticias&func=news\\_user\\_view&id=2818793964&umt=ecuador\\_afectado\\_por\\_crisis\\_economica\\_mundial\\_gobierno\\_privilegia\\_inversion\\_a\\_creacion\\_fondos\\_ahorro](http://ecuadorinmediato.com/index.php?module=Noticias&func=news_user_view&id=2818793964&umt=ecuador_afectado_por_crisis_economica_mundial_gobierno_privilegia_inversion_a_creacion_fondos_ahorro).
3. Fundación Konrad Adenauer. 2015. Red Centroamericana de Centros de Pensamiento e Incidencia - LA RED. [En línea] 01 de Febrero de 2015. [www.kas.de/c/document\\_library/get\\_file?uuid=f5461a20-d8fc-44ce-7071-c4bba9b0274d&groupId=252038](http://www.kas.de/c/document_library/get_file?uuid=f5461a20-d8fc-44ce-7071-c4bba9b0274d&groupId=252038).
4. Greene, William. 2012. *Econometric Analysis*. Boston : Prentice Hall, 2012.
5. Gujarati, D, Porter D. 2010. *Econometría*. Mexico : McGrawHill, 2010.
6. Hanke, J & Reitsch, A. 1996. *Pronosticos en los Negocios*. Mexico : Pearson , 1996.
7. Hansen, Bruce. 2016. *Econometrics*. Wisconsin : University of Wisconsin, 2016.
8. Novales, Alfonso. 1993. *Econometría*. segunda. Madrid : Mc Grawm Hill, 1993.
9. Thomson, Hothorn. 2018. Testing Linear Regression Models Package 'lmtest' by R. Testing Linear Regression Models Package 'lmtest' by R. [En línea] 04 de 04 de 2018. <https://cran.r-project.org/web/packages/lmtest/lmtest.pdf>.
10. Wooldridge, Jeffrey. 2010. *Introducción a la Econometría*. Murcia : Thomson, 2010.

# NUEVAS FUENTES DE ANTIOXIDANTES NATURALES: CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS BIOACTIVOS EN CINCO FRUTOS NATIVOS DE CHILE.

## New source of natural antioxidants: Characterisation of bioactive compounds in five native Chilean fruits

<sup>1,2</sup>ME. Romero Román\*, <sup>1</sup>F. Noriega Vásquez, <sup>1</sup>M. Farías Villagra, <sup>1</sup>P. Jara Zapata, <sup>1</sup>B. Vera Flores, <sup>1</sup>MD. López Belchi

<sup>1</sup>Universidad de Concepción, Facultad de Agronomía, Departamento de Producción Vegetal, Laboratorio de Análisis Químico, Chillan, Chile.

<sup>2</sup>Universidad Técnica de Babahoyo, Facultad de Agronomía, Departamento de Biotecnología, Babahoyo, Ecuador.

\*mariaeugeromero@udec.cl

### Resumen

Diferentes berries de la zona centro y sur de Chile fueron analizados con el fin de buscar fuentes promisorias de polifenoles con clara actividad sobre la salud humana. Se estudiaron cinco bayas nativas: arrayan, frutilla blanca, murtilla y calafate, y un berry tradicional (uva tintorera). Se determinó in vitro sus propiedades antioxidantes según el ensayo de polifenoles totales de Folin Ciocalteu, antocianinas por pH diferencial, capacidad antioxidante por medición de capacidad de reducción del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH) y poder de reducción férrica (FRAP) y perfil químico por HPLC-DAD. De los cinco berries, calafate registró el valor más alto ( $1066,4 \pm 24,9$  mg GAE/100g de muestra) para polifenoles totales y antocianinas ( $1031,9 \pm 48,1$  mg de cianidina-3-glucósido/100g de muestra) seguido por uva tintorera. Calafate presentó excelente poder reductor ( $11279,2 \pm 2027,4$   $\mu$ mol Trolox/100g ensayo FRAP y  $5235,0 \pm 445,9$ ,  $\mu$ mol/100g en DPPH). El perfil químico de antocianinas mostró delphinidina, cianidina, malvidina, petunidina, peonidina y pelargonidina en los cinco berries. Alrededor de 30 flavonoles derivados de quercetina, myricetina e isorhamnetina fueron identificados así como elagitaninos presentes en frutilla blanca, compuestos muy interesantes para estudios posteriores. Estos resultados contribuyen a destacar el uso potencial de estos berries como alimentos funcionales.

**Palabras clave:** berries, polifenoles, antocianinas, capacidad antioxidante, HPLC-DAD.

### Abstract

Berries from central and southern Chile were analyzed in order to find promising sources of polyphenols with clear activity on human health. Five native fruits like arrayan, white strawberry, murtilla and calafate, and a traditional berry (grape called "tintorera") were studied. Antioxidant properties were determined in vitro according to the total polyphenol assay of Folin Ciocalteu, anthocyanins by differential pH, antioxidant capacity by measuring the capacity of reduction of the free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) and iron reducing capacity (FRAP) and chemical profile by HPLC-DAD. Calafate showed the highest value ( $1066.4 \pm 24.9$  mg gallic acid / 100g sample) for total polyphenols and anthocyanins ( $1031.9 \pm 48.1$  mg of cyanidin-3-glucoside / 100g of sample) followed by blue grape. Calafate displayed excellent reducing power ( $11279.2 \pm 2027.4$   $\mu$ mol Trolox / 100g FRAP assay and  $5235.0 \pm 445.9$ ,  $\mu$ mol / 100g in DPPH), followed by grape. The chemical profile of anthocyanins showed delphinidin, cyanidin, malvidin, petunidin, peonidin and pelargonidin in the five berries. Around 30 flavonols derived from quercetin, myricetin and isorhamnetin were identified as well as ellagitannins present in white strawberry, very interesting compounds for further studies. These results contribute to highlight the potential use of these berries as functional foods.

**Key words:** berries, polyphenols, anthocyanins, antioxidant capacity, HPLC-DAD.

## I. INTRODUCCIÓN

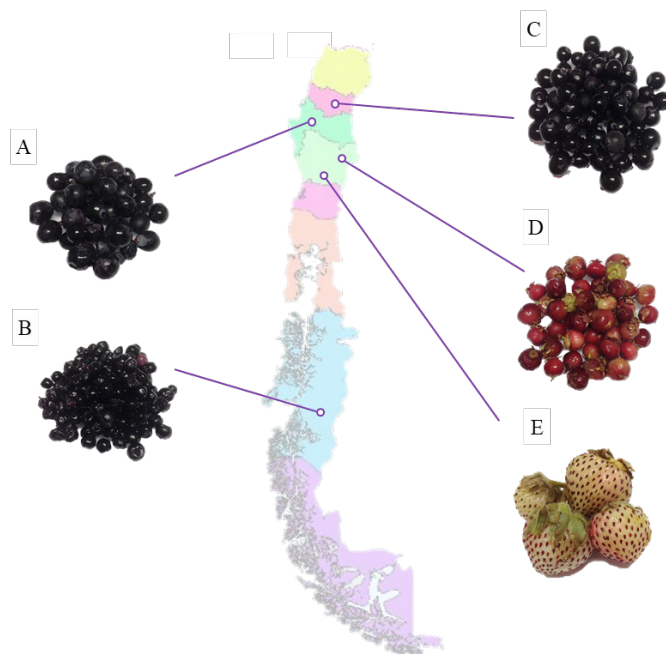
La relación entre salud y nutrición ha puesto su atención en compuestos bioactivos de los alimentos que puedan mejorar las condiciones y calidad de vida (1). La principal fuente de nutrientes son las frutas, las cuales aportan vitaminas, minerales, proteína y fibra. Por otro lado, gracias al metabolismo secundario, las plantas producen compuestos como carotenoides, esteroides, glucosinolatos, polifenoles, entre otros; (2,3) que le sirven para protegerse frente a factores bióticos y abióticos (4) y para la comunicación alelopática (5). Las bayas o “berries” son frutas caracterizadas por ser aromáticas y poseer vistosos colores. Estas características son otorgadas por algunos de los metabolitos secundarios antes mencionados, producidos por estas frutas como mecanismo de protección frente a radiación y baja temperatura (5,6). En diversos estudios se ha determinado que dichos compuestos brindan beneficios claros en nuestra salud, ya que tienen la capacidad de evitar el estrés oxidativo (7).

Si se considera el contenido de compuestos bioactivos, a la presente fecha, la promoción del consumo de frutos rojos es creciente, ya que los compuestos químicos que ellas producen, están asociados con la protección frente a enfermedades degenerativas (8), crónicas (9), inflamatorias (10), entre otras. En Chile, existe una amplia diversidad de bayas que crecen bajo distintas condiciones ecológicas (11), sin embargo, algunas como el arrayán o arrayana (*Luma apiculata*) (12), calafate (*Berberis microphylla*) (13), frutilla blanca (*Fragaria chiloensis* ssp. *chiloensis*) (14) y murtilla (*Ugni molinae*) (15) que, por su condición silvestre o de semi-domesticación, su valor a nivel agronómico, industrial, y nutracéutico aún no ha sido explotado. A pesar de no ser nativa, otra baya de importancia por su representatividad en la cultura vitivi-

nícola chilena es la uva tintorera, que es uno de los pocos cultivares de *Vitis vinifera* con una pulpa de bayas de color rojo, (cultivar teinturier) y que por su alto potencial de intensidad de color se usa para mejorar vinos menos coloreados (16).

En la mayoría de los berries comerciales se han encontrado antocianinas como delfinidina glicosilada, petunidina, malvidina, peonidina y cianidina (17–19), así como ácido elágico, y elagitatinos en frutillas y fresas (20); muchos de ellos están asociados con los efectos de los beneficios de salud (9). La absorción de fuentes de polifenoles asegura la eliminación de radicales libres y también aumenta las propiedades cognitivas y previene o reduce el riesgo de enfermedades neurodegenerativas (21)

Por los antecedentes se conoce que las bayas tienen una producción considerable de metabolitos secundarios la misma que está condicionada por los factores edafoclimáticos que rodeen a la planta, así, el presente trabajo busca destacar el potencial de cinco berries nativos chilenos del centro y sur de Chile, para promoción de futuros trabajos y generación de alimentos funcionales en relación a los compuestos bioactivos de arrayán, calafate, murtilla, frutilla blanca y uva tintorera.



**Figura 1.** Berries en estudio y distribución en la zona centro y sur de Chile. A Uva tintorera (*V. vinifera*) B. Calafate (*B. microphylla*) C. Arrayán (*L. apiculata*) D. Murtilla (*U. molinae*) E). Frutilla blanca (*F. chiloensis* ssp. *chiloensis*).

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### Material vegetal

Se trabajó con bayas en estado óptimo de maduración co-

lectadas de la zona centro y sur de Chile: arrayana (*Luma apiculata*) de Mulchén, Región de Bio-Bio, calafate (*Berberis microphylla*) de Coyhaique, Región Aysén; frutilla blanca (*Fragaria chiloensis ssp. chiloensis*) de Purén, Región de la Araucanía, murtilla (*Ugni molinae*) de Temuco, Región de la Araucanía y tintorera (*Vitis vinífera*) de Quillón, Región de Ñuble (Fig. 1); y se mantuvieron a  $-80^{\circ}\text{C}$  en el Laboratorio de Química, Departamento de Producción Vegetal de la Universidad de Concepción – campus Chillan previo a su análisis.

### Reactivos

Estándares comerciales de delfinidina-3-glucósido (98.84 %), cianidina-3-glucósido (99.21 %), petunidin-3-glucósido (99.90 %), malvidin-3-glucósido (99.91 %), Peonidin-3-glucósido (> 97 %), cianidina-3-lathyrósido (> 97 %) de Sigma -Aldrich. El reactivo Folin-Ciocalteu, carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), buffer de cloruro de potasio pH 1 y buffer acetato de sodio pH 4,5, el radical 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH), Trolox,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , HCl, TPTZ por Merck (Alemania) y ácido fórmico, acetonitrilo, metanol y agua en grado HPLC de Merck.

### Características físico-químicas y preparación de extractos

La determinación de las propiedades físico-químicas se realizó a partir de frutos elegidos al azar. Se midieron diámetros ecuatorial y polar de 20 berries por especie y el peso en 100 frutos de cada una de las muestras. El pH, sólidos solubles y acidez se obtuvieron a partir de frutos triturados, utilizando el pHmetro digital marca INOLAB serie PH7110 para pH y la medición de sólidos solubles en  $^{\circ}\text{Brix}$  utilizando un refractómetro SPER SCIENTIFIC serie 300010. La acidez se determinó por titulación con  $\text{NaOH}$  0,1M a partir de 0,5 g de muestra triturada y diluida en 150 ml de agua destilada. La extracción de antioxidantes se realizó por ultrasonido a partir de 0,5 g de muestra en 5 ml de metanol/agua/ácido fórmico (25:24:1 / v: v: v) con 1 hora de ultrasonido, incubación a  $0^{\circ}\text{C}$  durante 24h y posterior centrifugación a 3.500 rpm durante 15 minutos.

### Determinación de polifenoles totales, antocianinas y capacidad antioxidante

El análisis de polifenoles totales se realizó por el método de Folin Ciocalteu (22), con una curva de calibración de ácido gálico como estándar (0, 0,1, 0,25; 0,5 y 1 g/l) y medición de la absorbancia de las muestras a una longitud de onda de 760 nm a través de un espectrofotómetro UV/vis Thermo Scientific; agregando a cada vial 120  $\mu\text{l}$

de reactivo de Folin Ciocalteu 1N, 25  $\mu\text{l}$  del extracto (muestra), 1,62 ml de agua y finalmente 340  $\mu\text{l}$  de la disolución de carbonato de sodio al 20 %, y 2 horas de incubación en oscuridad. El contenido de polifenoles fue expresado en mg. de equivalente ác. gálico /100g peso fresco de muestra.

Para la determinación de antocianinas totales se utilizó el ensayo de pH diferencial con tampones de cloruro de potasio 0,025 M a pH 1 y acetato de sodio 0,4 M a pH 4,5. (23) De cada extracto obtenido previamente se extrajeron dos muestras con 0,1 ml en dos tubos por separado se agregó 2,9 ml de tampón KCl y al tubo 2 se adicionó 2,9 ml de tampón  $\text{CH}_3\text{CO}-2\text{Na}$  y se leyó la absorbancia a 510 y 700 nm de cada uno de los tubos (4 medidas espectrofotométricas en total) en un espectrofotómetro UV vis Thermo Scientific™. Los datos se expresaron en mg de cianidina-3-glucósido/100g de peso fresco.

El valor de capacidad antioxidante FRAP se obtuvo con 30  $\mu\text{l}$  del extracto, 300  $\mu\text{l}$  de agua destilada y la adición de 3000  $\mu\text{l}$  del reactivo FRAP ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  20mM, TPTZ10mM y tampón acetato 0,3mM) incubados a  $37^{\circ}\text{C}$  durante 30 min y medidos a 595 nm de absorbancia en el espectrofotómetro antes descrito. El blanco fue agua destilada. Los resultados se enunciaron como  $\mu\text{mol}$  trolox/100g de muestra peso fresco. Respecto a la capacidad antioxidante DPPH, se utilizó 100  $\mu\text{l}$  del extracto y 2,9 ml de la solución DPPH agitados constantemente y posterior incubación en oscuridad durante 1 hora. Finalmente se realizó la lectura a 515 nm. Los resultados se expresaron en  $\mu\text{mol}$  trolox en 100g de muestra peso fresco. El blanco contenía 3 ml de metanol.

### Identificación y cuantificación de compuestos fenólicos por HPLC-DAD.

Los análisis HPLC-DAD para la identifi-

cación y cuantificación de polifenoles se llevaron a cabo en una columna columna Kromolith de fase inversa (RP) -18 (250-4,6 mm id) equipada con un detector de fotodiodos (DAD) (Merk-Hitachi, Darmstadt, Alemania). con fase móvil compuesto por dos disolventes: agua (A) y ácido fórmico (B) (99:1, v/v) y caudal de 1 ml/min con variación del gradiente de 8 % de disolvente B, 15 % a 25 min, 22 % a 55 min y 40 % a 60 min, mantenido hasta 70 min. Los compuestos se identificaron por comparación con patrones. Para los análisis cuantitativos, se registraron los cromatogramas a 360 y 520 nm (Figura 2 y 3). Como estándares se utilizaron para las antocianinas cianidina-3-glucósido a 520 nm y para los flavonoles, quercetina-3-rutinósido a 360nm (Sigma Chemical Co. St. Louis, MO).

Para determinar, polifenoles totales, antocianinas totales y capacidad antioxidante por los métodos FRAP y DPPH, cada muestra se replicó tres veces y los resultados se informan en medias  $\pm$  desviación estándar y análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia

$p < 0,05$  y prueba de comparación de Tukey, utilizando el programa estadístico SAS versión 8.0 para Windows.

### III. RESULTADOS

Las características físico-químicas y preparación de extractos se presentan en la Tabla 1. Los resultados muestran que el pH de los berries está entre 3,7 y 4,2, siendo murtilla la más ácida y arrayan la más alcalina. Respecto a los azúcares totales, la frutilla posee 7,5 g/100g por ende es la más dulce, seguido por calafate y uva tintorera. Estas características confirman la posibilidad de aceptación de estos berries para el consumo y aseguran el aprovechamiento de éstas en dietas sanas y/o la elaboración de alimentos funcionales.

En la Tabla 2, se registra el valor más alto ( $1066,4 \pm 24,9$  mg ácido gálico /100g de muestra y  $1031,9 \pm 48,1$  mg de cianidina/100g de peso fresco) en polifenoles y antocianinas (respectivamente) en calafate superior a otros reportes (24). Los valores menores en cuanto a polifenoles, se obtuvieron para murtilla y frutilla blanca. Murtilla, presentan un total de  $260,5 \pm 20,2$  mg ác. gálico/100g muestra, similar a otro reporte (15), mientras que, frutilla blanca coincide con lo obtenido por otros investigadores (12). Tabla 1 Comparación de características físico-químicas de arrayan (*L. apiculata*), uva tintorera (*V. vinífera*), frutilla blanca (*F. chiloensis* ssp. *chiloensis*), murtilla (*U. molinae*) y calafate (*B. microphylla*) del centro y sur de Chile.

| Fruto           | Peso (mg.)        | Diámetro Ecuatorial (mm.) | Diámetro Polar (mm.) | pH                 | °Brix             | Azúcares Totales (g azúcar/100g) |
|-----------------|-------------------|---------------------------|----------------------|--------------------|-------------------|----------------------------------|
| Calafate        | $11,4 \pm 0,6$ c  | $10,00 \pm 0,67$ cd       | $7,81 \pm 2,48$ c    | $3,69 \pm 0,06$ c  | $27,1 \pm 1,7$ a  | $13,89 \pm 0,45$ b               |
| Murtilla        | $12,5 \pm 0,6$ bc | $9,93 \pm 0,61$ d         | $8,87 \pm 0,47$ c    | $3,67 \pm 0,04$ c  | $13,1 \pm 0,6$ c  | $8,24 \pm 0,57$ c                |
| Uva             | $14,0 \pm 0,6$ bc | $12,53 \pm 1,09$ b        | $14,02 \pm 0,95$ b   | $4,09 \pm 0,05$ ab | $23,6 \pm 1,0$ b  | $14,45 \pm 2,01$ b               |
| Arrayan         | $20,0 \pm 0,4$ b  | $12,12 \pm 1,68$ bc       | $12,12 \pm 1,51$ b   | $4,21 \pm 0,08$ a  | $9,6 \pm 0,4$ d   | $5,23 \pm 0,46$ c                |
| Frutilla blanca | $96,9 \pm 6,6$ a  | $32,43 \pm 3,17$ a        | $29,5 \pm 3,26$ a    | $3,97 \pm 0,06$ b  | $11,6 \pm 0,4$ cd | $40,74 \pm 2,12$ a               |

**Tabla 1.** \*Peso medido en mg. y los diámetros polar y ecuatorial en mm. Letras diferentes indican diferencias significativas entre valores de la misma columna ( $p > 0,05$ ).

En cuanto a capacidad antioxidante, los resultados (Tabla 2) demuestran que calafate posee el más alto poder reductor de radicales libre mediante método FRAP ( $11279,2 \pm 2027,4$   $\mu\text{mol}/100\text{g}$ ); similares datos han sido alcanzados previamente (13).

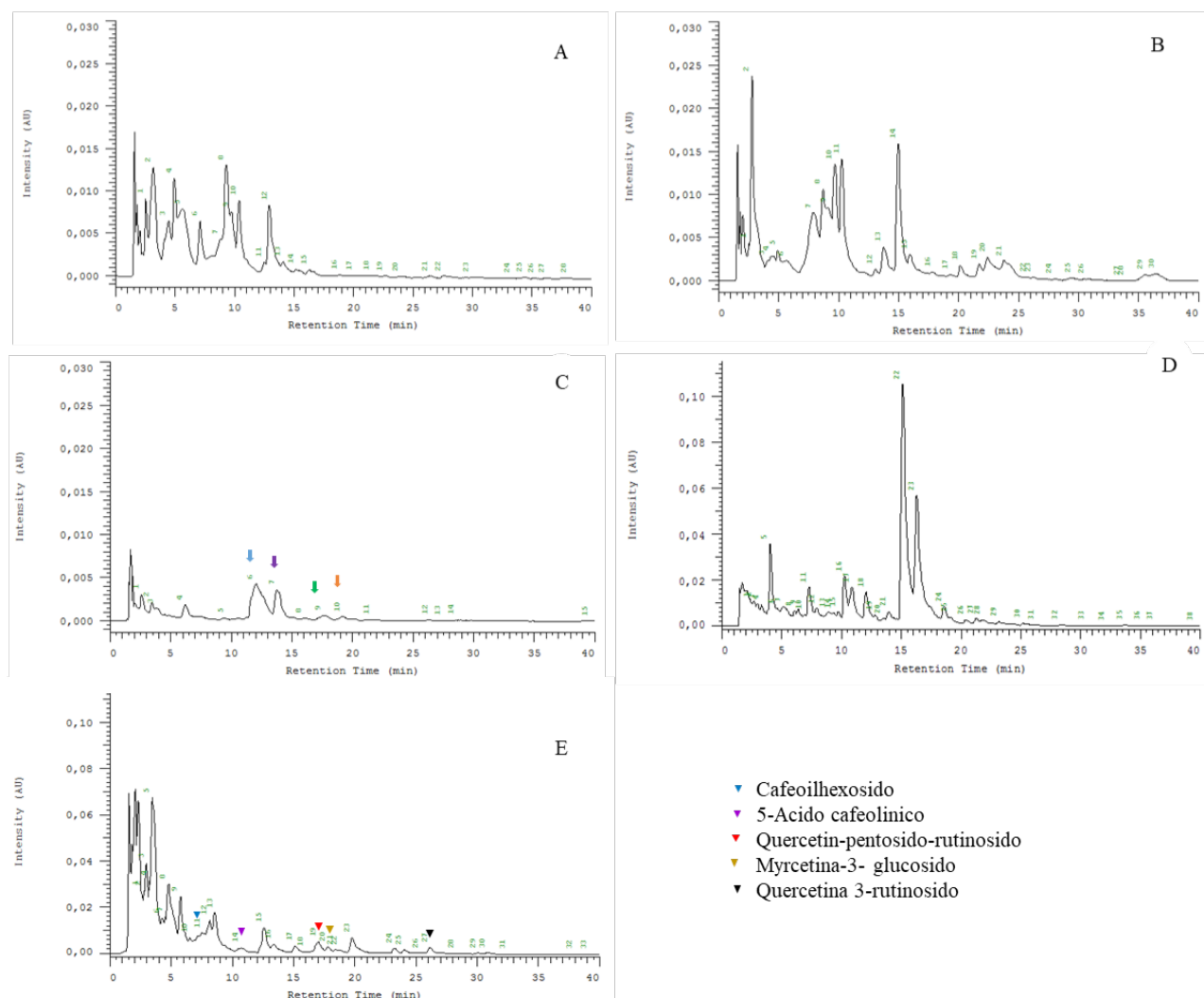
Para el radical DPPH, los mejores resultados son calafate ( $5235,0 \pm 445,9$  a  $\mu\text{mol}/100\text{g}$ ), arrayan ( $4401,7 \pm 493,9$

y uva tintorera ( $4335,0 \pm 156,1$   $\mu\text{mol}/100\text{g}$ ). Los valores para tintorera son superiores a lo reportado para uvas comerciales (27).

Tabla 2. Polifenoles totales, antocianinas totales, y capacidad antioxidante por medición del poder de reducción del radical libre DPPH y reducción férrica (FRAP) en arrayan (*L. apiculata*), uva tintorera (*V. vinífera*), frutilla blanca (*F. chiloensis* ssp. *chiloensis*), murtilla (*U. molinae*) y calafate (*B. microphylla*) del centro y sur de Chile.

| Fruto           | Polifenoles Totales<br>mg ác. gálico/100g<br>muestra | Antocianinas Totales<br>mg de cianidina/100g peso<br>fresco | DPPH<br>μmolTrolox /100g peso<br>fresco | FRAP<br>μmolTrolox/100g peso<br>fresco |
|-----------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| Calafate        | 1066,4 ± 24,9 a                                      | 1031,9 ± 48,1 a                                             | 5235,0 ± 445,9 a                        | 11279,2 ± 2027,4 a                     |
| Murtilla        | 260,5 ± 20,2 c                                       | 8,8 ± 1,2 d                                                 | 2005,8 ± 848,6 b                        | 5445,8 ± 316,6 a                       |
| Uva tintorera   | 639,5 ± 41,8 b                                       | 438,2 ± 12,0 b                                              | 4335,0 ± 156,1 a                        | 3262,5 ± 288,3 bc                      |
| Arrayan         | 464,4 ± 31,6 c                                       | 287,7 ± 11,4 c                                              | 4401,7 ± 493,9 a                        | 2104,2 ± 344,9 c                       |
| Frutilla blanca | 273,4 ± 18,4 c                                       | 3,8 ± 0,4 d                                                 | 2800,8 ± 175,3 b                        | 1343,0 ± 250,0 c                       |

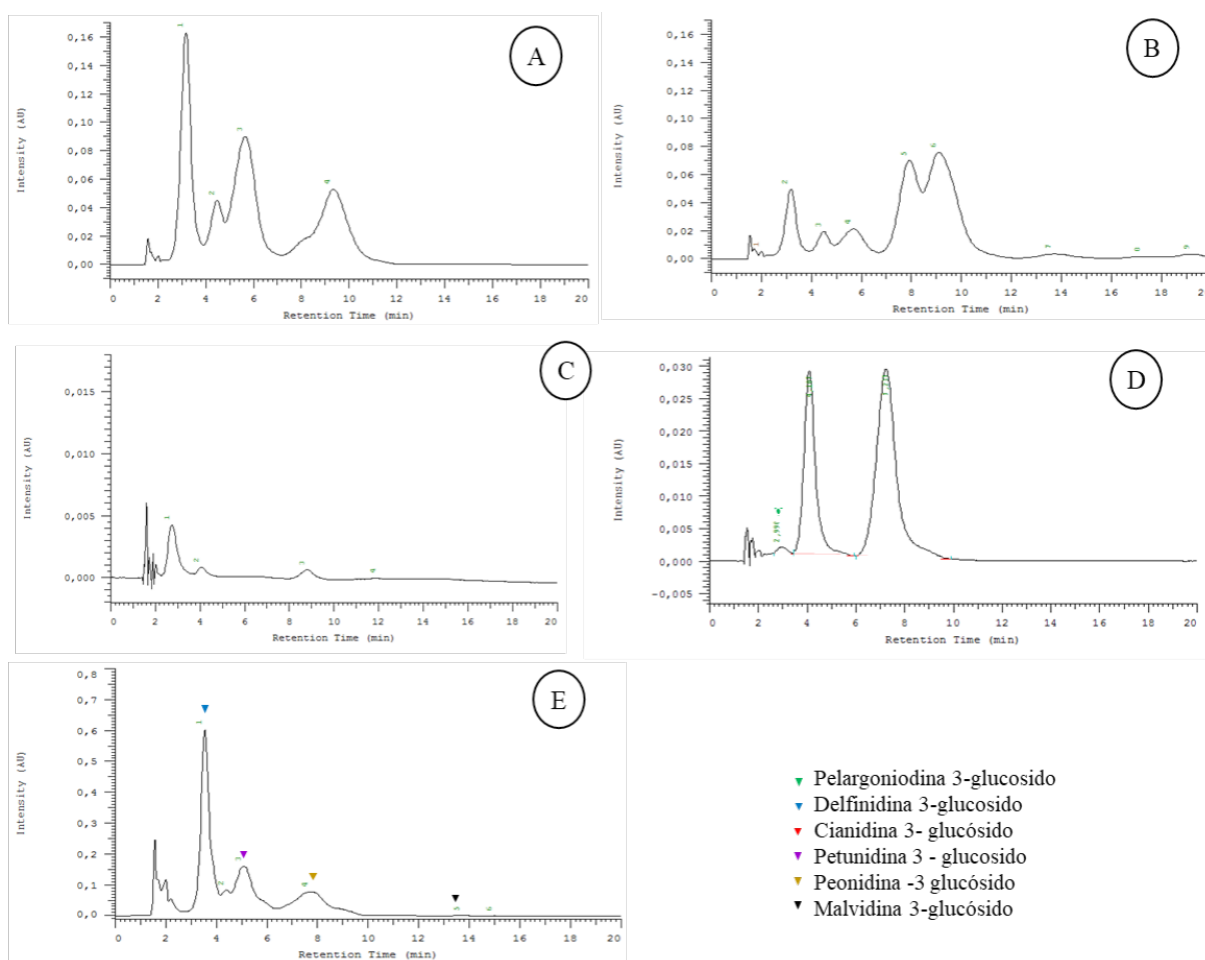
**Tabla 2.** \*Letras diferentes indican diferencias significativas entre valores de la misma columna (p> 0.05).



**Tabla 1.** \*Peso medido en mg. y los diámetros polar y ecuatorial en mm. Letras diferentes indican diferencias significativas entre valores de la misma columna (p> 0.05).

El perfil químico (Fig. 2), a longitud de onda 360nm muestra diferencias en los cromatogramas generando más de 30 posibles flavonoles. Se reportaron 26 flavonoles principalmente quercetina y myricetina para berries similares a los utilizados en este estudio (26). La Fig. 2-C muestra el cromatograma de frutilla blanca donde se han marcado compuestos que esta fruta posee pero que no se identificaron. Estos pudieran corresponder a elagitaninos (ácido elágico, glucósidos de ác. elágico y elagitaninos),

además de pelargonidin-3-glucósido y cianidina-3-glucósido como describen otros investigadores (20) y similar a otro reporte donde a partir de fruta liofilizada se encontraron 2,12 mg de quercetina/g. (27) como parte de los ácidos hidroxicinámicos (elagitaninos) y que presentan evitan daños cardiovasculares y cáncer (28).



**Figura 3.** Cromatogramas HPLC-DAD, longitud de onda 520 nm. A Arrayan (*L. apiculata*) B. Tintorera (*V. vinifera*) C. Frutilla blanca (*F. chiloensis* ssp. *chiloensis*) D. murtilla (*U. molinae*) y E. calafate (*B. microphylla*).

En el presente estudio para los 5 berries mediante HPLC-DAD se identificaron 9 antocianinas a partir de extractos, todas ellas variantes glucosiladas de cianidina, delfinidina, malvidina, peonidina, petunidina y pelargonidina. Los cromatogramas individuales constan en la Figura 3. Estos resultados son similares a los reportados en otras investigaciones donde se menciona que los compuestos predominantes en todos los berries comestibles son malvidina-3-glucósido, cumarato de malvidina-3-glucósido y la delfinidina-3-glucósido (24) (17) y se destaca este último presente en calafate (Fig. 3-E) que se encuentra en mayor cantidad respecto a las otras bayas (27).

#### IV. DISCUSIÓN

Según la FAO, en frutas el pH 3,5 es el mínimo requerido para la aceptación y consumo (29); en consecuencia, todas

las frutas analizadas en este trabajo pueden tener alta probabilidad de ser aceptadas por los consumidores. Los grados Brix (entre 5 y 20) y alto contenido de azúcares totales son indicadores de madurez y calidad gustativa (30) en este calafate y uva tintorera sobresalen. Por otro lado, algunas antocianinas se enlazan con diferentes azúcares (2), lo que indica que la presencia de altos contenidos de azúcar podría potenciar el efecto de dichos flavonoides frente al estrés oxidativo.

La caracterización de diferentes tipos de frutas y su contenido de componentes antioxidantes específicos responde a la orientación actual de consumo de alimentos que contengan compuestos bioactivos y presenten beneficios a la salud (3). Los resultados respecto a polifenoles y antocianinas en calafate mostraron valores superiores a otros reportes (24). Así mismo, se pudo constatar que todos los berries en estudio poseen contenidos de compuestos fenólicos considerables, incluso superiores a los resultados reportados para bayas comerciales como en el caso de uva tintorera ( $639,5 \pm 41,8$ ) frente a lo probado para uvas comerciales  $460,45 \pm 45$  mg ácido gálico /100g de muestra (17).

Así, el poder reductor de estas bayas es promisorio. Las diferencias en las cuantificaciones analíticas, respecto al poder reductor de las frutas nativas chilenas comparado con los valores obtenidos por otros investigadores se debe a que la cantidad de polifenoles totales como de antocianinas totales depende de diversos factores medio ambientales, localidad de recolección, etapa de maduración, especie, tipo de cultivo, entre otros (31). De igual forma, trabajos previos (9,10,32) demuestran que las antocianinas tienen efectos beneficiosos para el tratamiento de enfermedades crónicas, por ello, la referencia en término de estos compuestos es importante para continuar con estudios tanto in vitro como in vivo respecto a las propiedades neuroprotectoras, cardioprotectoras, antiinflamatorias y anticancerígenas que estos berries pudieran ofrecer.

## V. CONCLUSIONES

Estos resultados preliminares indican que los perfiles de antocianinas de las cinco 5 bayas recolectadas de la región centro y sur de Chile mostraron un alto predominio de antocianinas (delfinidina y derivados de cianidina). Calafate (*B. microphylla*) es la baya que mostró los niveles más altos de antocianinas totales y actividad antioxidante por el método FRAP y DPPH seguida de uva

tintorera y arrayan. Por su parte murtila y frutilla blanca, a pesar de mostrar cantidades menores de antocianinas y polifenoles, gracias al estudio del perfil químico, se encontraron compuestos que podrían ser de interés para estudios posteriores como los elagitaninos en frutilla blanca (*F. chiloensis ssp. chiloensis*). Estos frutos ricos en compuestos polifenólicos tienen un futuro prometedor para ser incorporados como ingredientes funcionales, por lo que es meritorio continuar con el estudio de estas bayas.

## VI. AGRADECIMIENTOS

Reconocimiento y gratitud al Laboratorio de Análisis Químico del Departamento de Producción Vegetal de la Universidad de Concepción, campus Chillán, a CONICYT FONDECYT 1160899 de Chile y, al Instituto de Fomento al Talento Humano y Secretaría de Educación Superior de Ciencia, Tecnología e Innovación de Ecuador.

## Referencias

1. Blasa M, Gennari L, Angelino D, Ninfali P. Chapter 3 - Fruit and Vegetable Antioxidants in Health. In: Watson RR, Preedy VR, editors. Bioactive Foods in Promoting Health [Internet]. San Diego: Academic Press; 2010. p. 37–58. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123746283000037>
2. Amalesh S, Kumar S, Das G. Roles of flavonoids in Plants. ResearchGate [Internet]. 2011 [cited 2018 Apr 23]; Available from: [https://www.researchgate.net/publication/279499208\\_Roles\\_of\\_flavonoids\\_in\\_Plants](https://www.researchgate.net/publication/279499208_Roles_of_flavonoids_in_Plants)
3. Panche AN, Diwan AD, Chandra SR. Flavonoids: an overview. J Nutr Sci [Internet]. 2016 Dec 29 [cited 2018 Apr 24];5. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5465813/>
4. Ncube B, Van Staden J. Tilting Plant Metabolism for Improved Metabolite Biosynthesis and Enhanced Human Benefit. Molecules. 2015 Jul 13;20(7):12698–731.
5. Mewis I, Schreiner M, Nguyen CN, Krumbein A, Ulrichs C, Lohse M, et al. UV-B Irradiation Changes Specifically the Secondary Metabolite Profile in Broccoli Sprouts: Induced Signaling Overlaps with Defense Response to Biotic Stressors. Plant Cell Physiol. 2012 Sep;53(9):1546–60.
6. Eichholz I, Huyskens-Keil S, Keller A, Ulrich D, Kroh LW, Rohn S. UV-B-induced changes of volatile metabolites and phenolic compounds in blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). Food Chem [Internet]. 2011; Available from: <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201301920818>
7. Neal M, Richardson JR. Time to get personal: A framework for personalized targeting of oxidative stress in neurotoxicity and neurodegenerative disease. Curr Opin Toxicol. 2018 Feb 1;7:127–32.
8. Walker LC, Jucker M. Neurodegenerative Diseases: Expanding the Prion Concept. Annu Rev Neurosci. 2015;38(1):87–103.
9. Yang L, Ling W, Du Z, Chen Y, Li D, Deng S, et al. Effects of Anthocyanins on Cardiometabolic Health: A Systematic Review and Meta-Analysis of Randomized Controlled Trials. Adv Nutr Bethesda Md. 2017 Sep;8(5):684–93.
10. Spagnuolo C, Moccia S, Russo GL. Anti-inflammatory effects of flavonoids in neurodegenerative disorders. Eur J Med Chem. 2018 Jun 10;153:105–15.
11. Varas B, Castro MH, Rodríguez R, von Baer D, Mardones C, Hinrichsen P. Identification and characterization of microsatellites from calafate (*Berberis microphylla*, Berberidaceae). Appl Plant Sci [Internet]. 2013

- Jul 5 [cited 2018 May 5];1(7). Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4103124/>
12. Simirgiotis MJ, Schmeda-Hirschmann G. Determination of phenolic composition and antioxidant activity in fruits, rhizomes and leaves of the white strawberry (*Fragaria chiloensis* spp. *chiloensis* form *chiloensis*) using HPLC-DAD-ESI-MS and free radical quenching techniques. *J Food Compos Anal.* 2010;23(6):545–53.
  13. Mariangel E, Reyes-Díaz M, Lobos W, Bensch E, Schälchli H, Ibarra P. The antioxidant properties of calafate (*Berberis microphylla*) fruits from four different locations in southern Chile. *Cienc E Investig Agrar.* 2013 Apr;40(1):161–70.
  14. Simirgiotis MJ, Bórquez J, Schmeda-Hirschmann G. Antioxidant capacity, polyphenolic content and tandem HPLC-DAD-ESI/MS profiling of phenolic compounds from the South American berries *Luma apiculata* and *L. chequén*. *Food Chem.* 2013 Aug 15;139(1):289–99.
  15. Junqueira-Gonçalves MP, Yáñez L, Morales C, Navarro M, A. Contreras R, Zúñiga GE. Isolation and Characterization of Phenolic Compounds and Anthocyanins from Murta (*Ugni molinae* Turcz.) Fruits. Assessment of Antioxidant and Antibacterial Activity. *Molecules.* 2015 Mar 31;20(4):5698–713.
  16. Figueiredo-González M, Regueiro J, Cancho-Grande B, Simal-Gándara J. Garnacha Tintorera-based sweet wines: Detailed phenolic composition by HPLC/DAD-ESI/MS analysis. *Food Chem.* 2014 Jan 15;143:282–92.
  17. Burin B, Falcao L, Valdemoro L. Color, contenido fenólico y actividad antioxidante del jugo de uva. *Cienc Tecnol Aliment.* 2010;30(4):1–6.
  18. Lee J, Durst RW, Wrolstad RE. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *J AOAC Int.* 2005 Oct;88(5):1269–78.
  19. Prior RL, Lazarus SA, Cao G, Muccitelli H, Hammerstone JF. Identification of Procyanidins and Anthocyanins in Blueberries and Cranberries (*Vaccinium* Spp.) Using High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *J Agric Food Chem.* 2001 Mar 1;49(3):1270–6.
  20. Aaby K, Skrede G, Wrolstad R. Antioxidant Activities in Flesh and Achenes of Strawberries (*Fragaria ananassa*). *J Agric Food Chem.* 2005;53(10):4032–40.
  21. Mathew M, Subramanian S. In Vitro Screening for Anti-Cholinesterase and Antioxidant Activity of Methanolic Extracts of Ayurvedic Medicinal Plants Used for Cognitive Disorders. *PLOS ONE.* 2014 Jan 23;9(1):e86804.
  22. Singleton VL, Rossi JA. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *Am J Enol Vitic.* 1965 Jan 1;16(3):144–58.
  23. Fuleki T, Francis F. Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. *J Food Sci.* 1968;33(1):72–7.
  24. Brito A, Areche C, Sepúlveda B, Kennelly EJ, Simirgiotis MJ. Anthocyanin Characterization, Total Phenolic Quantification and Antioxidant Features of Some Chilean Edible Berry Extracts. *Molecules.* 2014 Jul 28;19(8):10936–55.
  25. Castro-López C, Rojas R, Sánchez-Alejo EJ, Niño-Medina G, Martínez-Ávila GCG. Phenolic Compounds Recovery from Grape Fruit and By-Products: An Overview of Extraction Methods. In: Morata A, Loira I, editors. *Grape and Wine Biotechnology* [Internet]. Rijeka: InTech; 2016 [cited 2018 Mar 13]. p. Ch. 05. Available from: <http://dx.doi.org/10.5772/64821>
  26. Ruiz A, Bustamante L, Vergara C, von Baer D, Hermosín-Gutiérrez I, Obando L, et al. Hydroxycinnamic acids and flavonols in native edible berries of South Patagonia. *Food Chem.* 2015 Jan 15;167:84–90.
  27. Lopez MD, Romero ME, Vera B. El calafate. Su industrialización abre nuevas perspectivas. *Indualimentos* [Internet]. 2018 abril;110. Available from: <http://www.indualimentos.cl/edic.html>
  28. Larrosa M, García-Conesa MT, Espín JC, Tomás-Barberán FA. Ellagitannins, ellagic acid and vascular health. *Mol Aspects Med.* 2010 Dec 1;31(6):513–39.
  29. FAO. Agricultura mundial: hacia los años 2015/2030 [Internet]. 2015 [cited 2017 Jul 27]. Available from: <http://www.fao.org/docrep/004/y3557s/y3557s06.htm>
  30. Cárdenas G, Arrazola G, Villalba M. Frutas tropicales: fuente de compuestos bioactivos naturales en la industria de alimentos-Tropical Fruits: Source of Natural Compounds Bioactives Food Industry | Cárdenas Baquero | Ingenium Revista de la facultad de ingeniería. 2016 [cited 2017 Nov 28]; Available from: <http://revistas.usb.edu.co/index.php/Ingenium/article/view/2152>
  31. Ruiz A, Hermosín-Gutiérrez I, Vergara C, von Baer D, Zapata M, Hitschfeld A, et al. Anthocyanin profiles in south Patagonian wild berries by HPLC-DAD-ESI-MS/MS. *Food Res Int.* 2013 May 1;51(2):706–13.
  32. Wightman JD, Heuberger RA. Effect of grape and other berries on cardiovascular health. *J Sci Food Agric.* 2015;95(8):1584–97.

# EVALUACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO A BASE DE POLIESTIRENO EXPANDIDO RECICLADO

## Evaluation of a recycled expanded polystyrene-based anticorrosive coat

<sup>1</sup>Mabel Parada Rivera\*, <sup>1</sup>Tanya Cárdenas Valencia, <sup>1,2</sup>Paul Palmay Paredes, <sup>1</sup>Danielita Borja Mayor-ga, <sup>3</sup>María Eugenia Ramos Flores.

<sup>1</sup>Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Carrera de Ingeniería Química, Riobamba, Ecuador.

<sup>2</sup>Universidad Rovira i Virgili, España.

<sup>3</sup>Universidad Estatal Amazónica, Departamento de Ciencias de la Tierra, Puyo, Ecuador.

\*mparada@epoch.edu.ec

### Resumen

El desarrollo de recubrimientos anticorrosivos en la actualidad busca la reutilización de las grandes cantidades de polímeros desechados, entre los que destaca el poliestireno. Esta investigación tuvo como objetivo evaluar un recubrimiento anticorrosivo formulado en base a poliestireno expandido reciclado. Se desarrollaron dos formulaciones patrón con poliestireno expandido reciclado como resina, D-limoneno como disolvente, TiO<sub>2</sub> pigmento carga, ZnO agente anticorrosivo y octoato de cobalto como secante. Se evaluaron sus propiedades físicas, químicas y reológicas en referencia a la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1045 "Pinturas anticorrosiva. Esmalte alquídico brillante. Requisitos". Los resultados muestran que la formulación 2 da mejores resultados en función de su un tiempo de secado al tacto (63,84 min), viscosidad (715,80 cP), porcentaje de adherencia (96,00 %), limpieza en vidrio y porcentaje de sólidos (39,50 %). Adicionalmente, se comparó la resistencia a la corrosión del recubrimiento obtenido versus un recubrimiento comercial, mediante la exposición al ambiente salino de la playa las Palmas de la ciudad de Esmeraldas de placas de acero al carbono, acero inoxidable 304L y tol negro tratadas con ambos recubrimientos y aplicando la técnica de pérdida de peso. La velocidad de corrosión en las muestras donde se aplicó el recubrimiento de poliestireno, en milésimas de pulgadas por año (mpy), fueron 0,859 para el tol negro, 0,259 para acero al carbono y 0,064 para acero inoxidable 304L en base a la norma ADTM D-610 usando imágenes estandarizadas. Lo que evidencia el potencial del polímero reciclado como resina para recubrimiento anticorrosivo.

**Palabras claves:** Anticorrosivo, Corrosión, Poliestireno Expandido, Recubrimiento.

### Abstract

Development of anticorrosive coatings currently seeks the reuse of large quantities of discarded polymers, among which polystyrene stands out. The objective of this research was to evaluate an anticorrosive coating formulated based on recycled expanded polystyrene. Two standard formulations were developed with expanded polystyrene recycled as resin, D-limonene as solvent, TiO<sub>2</sub> pigment charge, ZnO anticorrosive agent and cobalt octoate as a drying agent. Their physical, chemical and rheological properties were evaluated in reference to the Ecuadorian Technical Norm NTE INEN 1045 "Anticorrosive paints. Glossy alkyd enamel. Requirements. " The results show that the formulation 2 gives better results depending on its a time of drying to the touch (63,840 min), viscosity (715,80 cP), percentage of adherence (96,00 %), cleaning in glass and percentage of solids (39,50 %). Additionally, the corrosion resistance of the obtained coating versus a commercial coating was compared by exposure, in the saline environment of Las Palmas Beach in the city of

Esmeraldas, plates made of carbon steel, 304L stainless steel and black tol, all treated with both coatings and tested by weight loss technique. Corrosion rate in the samples where the polystyrene coating was applied, in thousandths of inches per year (mpy), were 0.859 for the black tol, 0.259 for carbon steel and 0.064 for 304L stainless steel. Also ASTM-610 standard standardized images was applied. Potential of the recycled polymer as a resin for anticorrosive coating was confirmed by the results of this investigation.

**Key words:** Anticorrosive, Corrosion, Expanded Polystyrene, Coating.

**Fecha de recepción:** 03-10-2018

**Fecha de aceptación:** 17-06-2019

## I. INTRODUCCIÓN

La corrosión es uno de los principales problemas en las industrias química, petrolera, petroquímica, naval, automovilística, de construcción civil, edificaciones, vías, puentes, plataformas marinas, tuberías y represas, entre otras (1).

Esto lleva a importantes afectaciones en lo económico, con costos comprendidos entre el 2,00 y 4,00 % del producto interno bruto de un país industrializado (2) (3).

El uso de recubrimientos inorgánicos es ampliamente utilizado para la prevención y control de la corrosión. Estos han demostrado un gran potencial sobre los recubrimientos orgánicos; sin embargo, han sido asociados con un impacto negativo sobre el medio ambiente y el ser humano, porque la mayoría de estos compuestos resultan ser muy tóxicos, costosos y dañinos (4). Esta situación ha creado la necesidad de encontrar anticorrosivos que sean ambientalmente amigables y de bajo costo (5).

La investigación busca determinar cómo responde a un ambiente salino un recubrimiento anticorrosivo a base de poliestireno expandido reciclado, para recabar información de la resistencia a la corrosión de piezas protegidas por aplicación superficial. Se busca así promover el planteamiento y desarrollo de una nueva formulación para alargar la vida útil de los materiales.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### Elaboración de recubrimiento de poliestireno expandido (EPS)

Para la obtención del recubrimiento anticorrosivo se realizaron dos formulaciones en función de la cantidad de resina (poliestireno expandido), solvente y pigmentos agregados ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , respectivamente), utilizando una cantidad constante de octoato de cobalto como aditivo. El proceso seguido fue el siguiente:

- Mezcla de 1 parte de resina con 0,50 partes de disolvente
- Agitación a 300 rpm durante 30 minutos
- Añadir lentamente  $\text{TiO}_2$ , hasta espesar
- Añadir las cargas de  $\text{ZnO}$ , dependiendo de la absorción de aceite
- Adicionar solvente hasta ajustar la viscosidad

### Caracterización del recubrimiento

Los parámetros para caracterizar el recubrimiento se seleccionaron en referencia a la norma NTE INEN 1045: "*Pintura anticorrosiva esmalte alquídico brillante. Requisitos*", que establecen los requisitos para pintura anticorrosiva (6).

Para la prueba de viscosidad se basó en la NTE INEN 1013 "*Pinturas: Determinación de la viscosidad*" (7), empleando un viscosímetro Brookfield. Todas las mediciones se efectuaron a  $(25 \pm 1,0)^\circ\text{C}$  y 45 rpm, usando la aguja N° 3. La precisión de los resultados fue susceptible a la velocidad del viscosímetro y también al grado de viscosidad de la muestra.

El tiempo de secado determinó las etapas de formación de película en el curado del recubrimiento. La prueba se llevó a cabo siguiendo los lineamientos de la Norma ASTM D1640/D1640M (2018) "*Standard Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic Coatings*", en una habitación bien ventilada, libre de corrientes de aire, polvo, productos de combustión y gases de labora-

torio a una temperatura de  $(23 \pm 2,0) ^\circ\text{C}$  y  $(50 \pm 5,0) \%$  humedad relativa (8).

Para evaluar la adhesión de películas de recubrimiento a sustratos metálicos se desarrolló un método de prueba basado en la Norma ASTM D3359-17 "*Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test*", donde al patrón se le hace seis u once cortes en cada dirección, se aplica sobre la red cinta sensible a la presión, que luego se retira. La adhesión se evalúa por comparación con descripciones e ilustraciones (9).

El porcentaje de sólidos, variable que indica la capacidad de relleno de una pintura o recubrimiento, se determinó en base a la Norma NTE INEN 1024 "*Pinturas y productos afines. Determinación de materia no volátil y volátiles totales en pinturas*"; consistiendo el ensayo en la evaporación de una alícuota apropiada, para posteriormente secar el residuo, pesarlo y calcular el porcentaje de material no volátil (10).

### Aplicación de los recubrimientos

La aplicación de los recubrimientos elaborados siguió el método descrito por Arroyo y colaboradores (11): se realizaron sendas aplicaciones sobre placas de 50 x 100 x 3 mm de acero al carbono, acero inoxidable 304L y tol negro. Las placas se limpiaron cuidadosamente y luego de la aplicación se dejaron secar por completo, removiendo parte de los recubrimientos en una de las caras para formar una "X" donde el material quedó expuesto al medio corrosivo.

El ensayo en el medio corrosivo se realizó siguiendo los lineamientos presentes en el libro de Protección de Materiales Metálicos, de Giudice (12): elaboración de probetas con los dos sistemas de recubrimientos, colocación en exposición natural en un proceso cíclico, con tiempo de exposición de 75 días (1800 h) en el entorno de la Playa de Las Palmas (ciudad de Esmeraldas, Ecuador), cuyas condiciones se indican en la Tabla 1

| Características de la atmósfera | Datos promedios         |
|---------------------------------|-------------------------|
| Temperatura                     | 27 °C                   |
| Humedad relativa                | 92 %                    |
| Precipitaciones                 | 30 %                    |
| Vientos                         | 5.4 m s <sup>-1</sup>   |
| pH                              | 8,20                    |
| Concentración de sal            | 24,00 g L <sup>-1</sup> |

**Tabla 1.** Características de la estación Las Palmas (Esmeraldas).  
Fuente: INOCAR (2017).

### Caracterización de la corrosión

Los dos parámetros utilizados para caracterizar la corrosión experimentada por las placas, y el efecto de los recubrimientos, fueron la "pérdida promedio de peso" y la "velocidad de corrosión".

La pérdida promedio de peso se calcula en base a la pérdida de masa de la placa metálica en el periodo de tiempo considerado, aplicando la siguiente ecuación.

$$P_{\text{perdido}} = P_{\text{inicial}} - P_{\text{final}}$$

Dónde:

$P_{\text{perdido}}$ : Peso perdido por corrosión, en gramos

$P_{\text{inicial}}$ : Peso de la muestra, antes de la prueba, en gramos

$P_{\text{final}}$ : Peso de la muestra, al final de la prueba, en gramos

La velocidad de corrosión (mpy) se determina de acuerdo a la ecuación

$$\text{mpy} = \frac{W_L * 22273}{D * A * T}$$

Dónde:

mpy: rango o velocidad de corrosión

$W_L$ : pérdida de peso sufrida por el testigo corrosimétrico

D: densidad del material en sobre centímetros cúbicos (g/cm<sup>3</sup>)

A: área de exposición, en pulgadas cuadradas (in<sup>2</sup>)

T: tiempo de exposición del material al ambiente corrosivo en días

### Comparación recubrimiento de poliestireno expandido y recubrimiento comercial

Se comparó la eficiencia, bajo las mismas condiciones, del recubrimiento obtenido con respecto a un recubrimiento comercial, usando como referencia la norma ASTM D-610 "*Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces*" que cual permite evaluar el grado de oxidación en las superficies de acero recubiertas con una capa polimérica. En la tabla a continuación (Tabla

2) se detalla la caracterización del grado de oxidación con base en el porcentaje de óxido en la superficie del acero, en una escala de 0 a 10; donde la distribución de la corrosión se puede diferenciar como

“puntual”, cuando la oxidación se concentra en pocas áreas localizadas, “general”, cuando varias manchas de óxido se distribuyen en la superficie, y “dispersa”, cuando el óxido se distribuye como pequeñas partículas repartidas por toda la superficie.(13)

| Grado de corrosión | % de la superficie oxidada | Ejemplos Visuales |             |              |
|--------------------|----------------------------|-------------------|-------------|--------------|
|                    |                            | Puntual (s)       | General (G) | Disperso (P) |
| 10                 | Menor o igual a 0,01 %     |                   |             |              |
| 9                  | Entre el 0,01 % a 0,03 %   | 9-s               | 9-G         | 9-P          |
| 8                  | Entre el 0,03 % a 0,1 %    | 8-s               | 8-G         | 8-P          |
| 7                  | Entre el 0,1 % a 0,3 %     | 7-s               | 7-G         | 7-P          |
| 6                  | Entre el 0,3 % a 1 %       | 6-s               | 6-G         | 6-P          |
| 5                  | Entre el 1 % a 3 %         | 5-s               | 5-G         | 5-P          |
| 4                  | Entre el 3 % a 10 %        | 4-s               | 4-G         | 4-P          |
| 3                  | Entre el 10 % a 16 %       | 3-s               | 3-G         | 3-P          |
| 2                  | Entre el 16 % a 33 %       | 2-s               | 2-G         | 2-P          |
| 1                  | Entre el 33 % a 50 %       | 1-s               | 1-G         | 1-P          |
| 0                  | Mayor al 50 %              |                   |             |              |

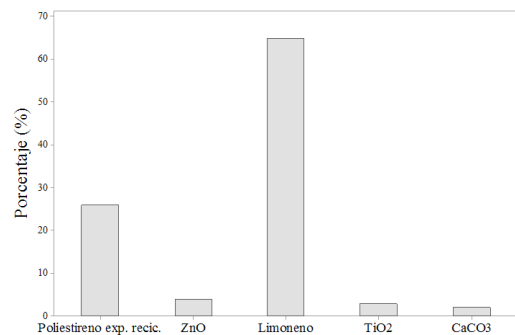
**Tabla 2.** Clasificación visual y descripción del grado de oxidación de una superficie.  
Fuente: ASTM D-610, 2008.

### III. RESULTADOS

La formulación con mejores resultados se describen la tabla siguiente (Tabla 3):

| Componente    | Sustancia                        | Cantidad | Unidad |
|---------------|----------------------------------|----------|--------|
| Resina        | Poliestireno expandido reciclado | 80,00    | g      |
| Anticorrosivo | ZnO                              | 13,50    | g      |
| Solvente      | Limoneno                         | 200,00   | mL     |
| Pigmento      | TiO <sub>2</sub>                 | 8,70     | g      |
| Cargas        | CaCO <sub>3</sub>                | 5,00     | g      |

**Tabla 3.** Formulación para recubrimiento a base de poliestireno expandido reciclado.  
Fuente: Autores



**Figura 1.** Composición porcentual del recubrimiento

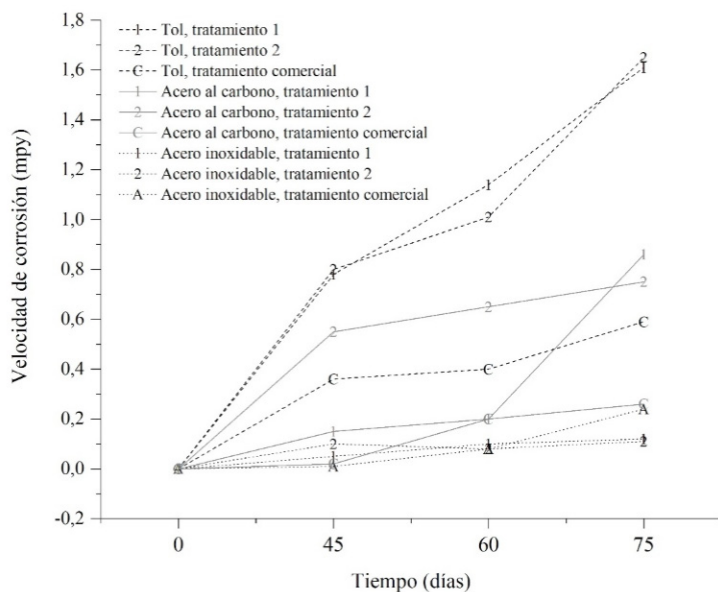
Una vez determinada la formulación óptima para el recubrimiento, se verificó que esta cumpla los parámetros de viscosidad, adherencia, tiempo de secado y porcentaje de sólidos, según lo requerido en la norma INEN NTE 1045.

Los resultados se muestran a continuación (Tabla 4), además de indicar los valores máximo y mínimo, calculados mediante análisis estadístico.

| Variable              | Normas referencia | Valor norma   | Valor obtenido | Mínimo    | Máximo    |
|-----------------------|-------------------|---------------|----------------|-----------|-----------|
| Viscosidad            | NTE INEN 1010     | Mínimo 630 cP | 715,8 cP       | 715,0     | 716,6     |
| Adherencia            | INEN NTE 1006     | 98 %          | 96 %           | 95,8      | 96,91     |
| Tiempo de secado      | INEN NTE 1011     | Máximo 4 h    | 63,84 min      | 60,69 min | 67,00 min |
| Porcentaje de sólidos | NTE INEN 1024     | 40 %          | 39,5 %         | 37,24     | 41,85     |

**Tabla 4.** Datos de variables del recubrimiento.  
Fuente: Autores

Luego de evaluar la resistencia a la corrosión se evidenció que la velocidad de corrosión (mpy) en las diferentes probetas varía en función del tiempo que están expuesta al medio corrosivo.



**Figura 2:** Comparativa de velocidades de corrosión, entre primera formulación “1”, segunda formulación “2” y recubrimiento comercial “C”.

Elaborado por: Autores

La placa que más cantidad de material pierde es la de tol negro cubierta con las formulaciones 1 y 2, mientras que la placa de tol negro cubierta con el recubrimiento comercial presenta menor pérdida de material en comparación a las otras formulaciones.

Con base en los resultados de la inspección visual, basada en la norma ASTM D610, se confirma que la formación de óxido superficial se incrementa a medida que el tiempo de exposición al ambiente salino aumenta.

#### IV. DISCUSIÓN

Se encontró que la formulación óptima se logró al utilizar 200,0 mL de D-Limoneno como solvente, 13,5 g de ZnO como protector ante la formación de moho en la película, 8,7 g de  $\text{TiO}_2$  (pigmento), carbonato de calcio 5 g y octoato de cobalto como gente secante. Esto se explica no solo por lo analizado sino también por distintos investigadores como Chaieb et al.(5), quienes encontraron que el limoneno se adsorbe espontáneamente sobre la superficie del metal, y también Abdel Gabel et al. (14), halló que la presencia de ZnO o  $\text{TiO}_2$  tiene un efecto positivo en la eficiencia de la protección de las pinturas, destacando que el ZnO ofrece mayor resistencia a la corrosión que el  $\text{TiO}_2$ .

Se realizaron ensayos de laboratorio regidos por procedimientos de normas específicas como: Viscosidad (NTE INEN 1013), tiempo de secado (ASTM D640), adhesión (ASTM 3359) y porcentaje de sólidos (NTE INEN 1024) con el fin de comparar los valores de las

variables de calidad obtenidas con la Norma NTE INEN 1045:1984

Adicionalmente, se identificó la composición con la que se obtuvo los mejores resultados en la aplicación del recubrimiento. Los resultados de la caracterización físico-química y reológica del recubrimiento revelaron los siguientes valores promedio: 715,8 cP de viscosidad; 98 % de adhesión, 2 hora de tiempo de secado y 39,5 % de sólidos, siendo particularmente útil para la investigación los datos de porcentaje de adhesión y la cantidad de sólidos; puesto que permitieron identificar tanto el grado de unión entre la película y el material base como la cantidad de materia no volátil en el recubrimiento, es decir el residuo de pintura que queda después del proceso de secado total de la película.

Posteriormente para la evaluación de la velocidad de corrosión, expresada en mili pulgadas por año (mpy), se observó que las probetas cubiertas por la primera formulación experimentaban mayor pérdida de peso en comparación con la segunda formulación; sin embargo, éstas al ser comparadas con las pintadas por el recubrimiento comercial presentaban casi similares pérdidas de peso; lo que podría atribuirse a los reactivos usados para la obtención del recubrimiento.

La comparación de las superficies tratadas con las formulaciones se realizó siguiendo la norma ASTM D610 “Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces” mediante inspección visual de la superficie por debajo de los recubrimientos. Se determinó que la segunda formulación presentó el mejor comportamiento de control de la corrosión, con formación de óxido puntual en pocas áreas localizadas; en tanto que en la lámina tratada con recubrimiento comercial surgió

oxidación dispersa visible como pequeñas partículas distribuidas por toda su superficie.

## V. CONCLUSIONES

Los tiempos de secado, viscosidades, porcentajes de adherencia y de sólidos de las formulaciones obtenidas cumplieron lo normado por la INEN NTE 1045. La formulación óptima se obtiene utilizando 80 g de poliestireno expandido reciclado, 200 mL de D-Limoneno, 13,5 g de óxido de zinc, 8,7 g de óxido de titanio, 5 g de carbonato de calcio y 2,00 % de octoato de cobalto. Dicha formulación es la que logró mayor resistencia a la corrosión, con rendimiento superior al de la

formulación comercial.

Las probetas de tol negro, acero al carbono y acero inoxidable 304L mostraron velocidades de corrosión promedio, en milésimas de pulgada por año, de 0,859; 0,259; 0,064 respectivamente, siendo en el caso del acero inoxidable donde las mpy de los diferentes recubrimientos presentaron menor variación; en el caso de acero al carbono hubo mayor diferencia entre la efectividad de las formulaciones estudiadas con respecto al recubrimiento comercial.

La inspección visual, de acuerdo a la norma ASTM D-610, identificó a la segunda formulación elaborada como la que desarrolla mejor función anticorrosiva.

Los resultados confirman el potencial del polímero reciclado como resina aplicable para tratamientos anticorrosivos.

## R eferencias

1. Meza Castellar P, Tejada Tovar C, Benítez Contreras I, Vélez Díaz J, Villabona Ortiz A. Uso de poliestireno expandido reciclado para la obtención de un recubrimiento anticorrosivo [Internet]. Vol. 11, Producción + Limpia. Corporacion Universitaria Lasallista, Facultad de Ingenierías; 2016 [cited 2019 Jan 2]. 13-21 p. Available from: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1909-04552016000100002&script=sci\\_abstract&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1909-04552016000100002&script=sci_abstract&tlng=es)
2. Rosario Francia S, Yácono Llanos JC. Materiales: la corrosión, su tradición y alcances. Rev del Inst Investig la Fac Ing Geológica, Minera, Metal y Geográfica [Internet]. 2012 Jan 28;6(11):71-7. Available from: <http://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/iigeo/article/view/751>
3. Revie RW, Uhlig HH. Uhlig's corrosion handbook. 3rd ed. Revie RW, editor. Ottawa: Wiley; 2011. 1253 p.
4. Contreras IB, Díaz JV, Ortiz AV. Uso de poliestireno expandido reciclado para la obtención de un recubrimiento anticorrosivo \*. 2016;11(1):13-21.
5. Chaieb E, Bouyanzer A, Hammouti B, Benkaddour M. Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives. Appl Surf Sci [Internet]. 2005 Jun 15 [cited 2019 Jan 2];246(1-3):199-206. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433204015533>
6. Instituto Ecuatoriano de Normalización. NTE INEN 1045: Pinturas anticorrosiva. Esmalte alquídico brillante. Requisitos [Internet]. INEN, editor. Quito: INEN; 1983 [cited 2019 Jan 6]. 8 p. Available from: <https://archive.org/stream/ec.nte.1045.1984#page/n1/mode/2up>
7. Instituto Ecuatoriano de Normalización. NTE INEN 1013: Pinturas. Determinación de la viscosidad [Internet]. Quito: INEN; 1983 [cited 2019 Jan 6]. 12 p. Available from: <https://archive.org/stream/ec.nte.1013.1984?ui=embed#page/n1/mode/2up>
8. ASTM International. ASTM D1640 / D1640M - 14(2018) Standard Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic Coatings [Internet]. West Conshohocken, PA.: ASTM; 2018 [cited 2019 Jan 7]. 8 p. Available from: <https://www.astm.org>
9. ASTM International. ASTM D3359 - 17 Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test [Internet]. West Conshohocken, PA: ASTM; 2017 [cited 2019 Jan 7]. Available from: <https://www.astm.org/>
10. Instituto Ecuatoriano de Normalización. NTE INEN 1024: Pinturas y productos afines. Deter-

minación de materia no volátil y volátiles totales en pinturas [Internet]. Quito: INEN; 1998 [cited 2019 Jan 7]. Available from: <https://archive.org/details/ec.nte.1024.1998/page/n5>

11. Arroyo Páramo G, Aguilar Márquez A, Ortiz Valera JA, Sánchez Pérez F, Ortiz Prado A. Evaluación de dos pinturas en el acero SAE 1010, utilizando formulaciones de ácido tánico y fosfórico como convertidores de óxidos. In: XVII Congreso Internacional Anual de la SOMIM [Internet]. San Luis Potosí: SOMIM; 2011 [cited 2019 Jan 15]. p. A3\_39. Available from: [http://somim.org.mx/memorias/memorias2011/pdfs/A3/A3\\_39.pdf](http://somim.org.mx/memorias/memorias2011/pdfs/A3/A3_39.pdf)

12. Giudice CA, Canosa G. Protección de Materiales Metálicos [Internet]. 1st ed. Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional; 2017 [cited 2019 Jan 15]. 274 p. Available from: <http://www.edutecne.utn.edu.ar>

13. ASTM International. ASTM D610-08(2008), Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces [Internet]. West Conshohocken, PA; 2008. Available from: [www.astm.org](http://www.astm.org)

14. Abdel-Gaber AM, Nabey BAA-E, Khamis E, Abdelattef OA, Aglan H, Ludwick A. Influence of natural inhibitor, pigment and extender on corrosion of polymer coated steel. Prog Org Coatings [Internet]. 2010 Dec 1 [cited 2019 Feb 26];69(4):402–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944010002274>

# CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE CONTENERIZACIÓN DE LA CIUDAD DE RIOBAMBA MEDIANTE ANÁLISIS MULTIVARIADO

## Characterization of containerization system of Riobamba city through multivariate analysis

Lesly Díaz Llumiquinga, Elsa Pilataxi Gordon, César Puente Guijarro, Janneth Gallegos Núñez, Jenner Baquero Luna, Janneth Jara Samaniego\*

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Riobamba, Ecuador.

\*ljara@espoch.edu.ec

### Resumen

La gestión correcta de los residuos sólidos urbanos ha sido una preocupación constante para los gobiernos municipales debido al alto volumen generado. A fin de mejorar el sistema de recolección, el Gobierno Autónomo Descentralizado Municipal de Riobamba en el año 2013, decidió emplear un sistema de contenerización con base a la experiencia de la recolección puerta a puerta. En esta investigación se realizó la georreferenciación de los contenedores generando mapas digitales y se determinó la percepción de los usuarios sobre el sistema implementado, mediante la aplicación y validación de instrumentos de investigación. Los datos obtenidos de los usuarios fueron sometidos a un análisis multivariado de componentes principales, determinándose que, la efectividad, frecuencia, ubicación y cultura-presupuesto municipal caracterizaron el servicio de contenerización. Para 528 usuarios la recolección diaria fue satisfactoria, 302 manifestaron que los contenedores están en buen estado, 407 indicaron que la capacidad es apropiada y 384 coincidieron con una ubicación adecuada. Sin embargo, 232 usuarios detectaron mal olor asociado a la falta de lavado, mientras que 248 reportaron un mal uso. La caracterización del servicio de contenerización contribuirá al establecimiento de políticas orientadas a su mejoramiento.

**Palabras clave:** Análisis multivariado, contenerización, residuos sólidos urbanos

### Abstract

The correct management of urban solid waste has been a permanent concern for municipal governments due to the great volume generated. In order to improve the collection system of these waste, the Municipal Autonomous Decentralized Government of Riobamba in 2013 used a containerization system based on the experience of door to door picking. In this investigation, the georeferenciation of the containers was made generating digital maps and was determined the perception of users about the implemented system, through the application and validation of research instruments. The data obtained were subjected to the multivariate analysis determining that the effectiveness, frequency, location and culture-municipal budget characterized the phenomenon. Regarding these factors, the daily collection was satisfactory for 528 users, while 302 affirmed the good condition of the containers, 407 their enough capacity and 384 coincided with an adequate location of the container. However, 232 users detected a bad smell due to lack of washing and 248 reported misuses. The characterization of containerization service will contribute to establish policies focused on their improvement.

**Key words:** Multivariate analysis, containerization system, urban solid waste

Fecha de recepción: 29-08-2018

Fecha de aceptación: 17-06-2019

## I. INTRODUCCIÓN

La gestión correcta de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU), se ha convertido en los últimos años en una preocupación constante para las autoridades municipales y para los gobiernos en general. El crecimiento poblacional, el consumismo, la falta de educación ambiental de la población, la diversidad de residuos sólidos y los escasos recursos económicos asignados para su gestión, han hecho que esta problemática se agudice en los países de América Latina.

En el Ecuador, según datos proporcionados por el Programa Nacional de Gestión Integral de Desechos Sólidos (PNGIDS), el Ministerio de Desarrollo Urbano y Vivienda (MIDUVI) y otras instituciones, se determinó que el servicio de recolección de residuos sólidos tiene una cobertura nacional promedio del 84.2 % en las áreas urbanas y 54.1 % en el área rural, la fracción no recolectada contribuye directamente a la creación de micro basurales descontrolados (1).

A nivel global, no existe un modelo ideal para la gestión de RSU debido a particularidades ligadas a cada localidad (número de habitantes, superficie del municipio, viabilidad económica, vocación del municipio, servicios, residencial, industrial, contexto geográfico, etc.), por lo que algunos modelos pueden complementarse entre sí y coexistir (2).

En el país, la recolección de estos residuos se ha realizado tradicionalmente puerta a puerta, generando altos costos de transporte relacionados al recorrido de las rutas de recogida de residuos, horarios establecidos y personal asignado (3). En vista de esta problemática, el Gobierno Autónomo Descentralizado Municipal de la ciudad de Riobamba (GAD-M Riobamba), en el año 2 013, implementó un sistema de contenerización de residuos sólidos con base en la experiencia adquirida en el sistema tradicional, sin aplicar herramientas informáticas indispensables para llevar a cabo estudios relacionados con localización geográfica y gestión de transporte (3). El uso de estas herramientas posibilitaría el diseño de modelos óptimos de localización de los contenedores, sustituyendo el tradicional diseño manual y el empleo de mapas físicos (4). Los sistemas de información geográfica facilitan a los municipios la captura, almacenamiento, manipulación de datos referenciados para simplificar los diseños de la gestión de residuos urbanos, el sistema es flexible a las potenciales modificaciones en dependencia del comportamiento de la comunidad (3).

En la práctica este sistema permite disponer, visualizar y consultar de forma sencilla y ordenada la información

cartográfica y del plano de la ciudad (5). En este sentido, la presente investigación se centró en la georreferenciación de 1 093 contenedores de RSU ubicados en el perímetro urbano de la ciudad de Riobamba y en la aplicación del análisis multivariado para conocer el grado de satisfacción de los usuarios a fin de que las autoridades municipales puedan implementar mejoras en la ampliación de este servicio.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación se realizó en el período marzo-noviembre de 2 017, en la ciudad de Riobamba, situada a 2 750 msnm, a 1° 41' 46" latitud Sur; 0° 3' 36" longitud Occidental del meridiano de Quito, en la región Sierra Central de Ecuador. Se contó con la autorización y colaboración de la Dirección de Gestión Ambiental Salubridad e Higiene del GAD-M Riobamba para la obtención de información y acceso a las áreas de estudio.

### Georreferenciación de los contenedores

Para la georreferenciación de los contenedores se tomó como punto de partida los talleres municipales de la ciudad de Riobamba donde se encuentran los vehículos recolectores de carga lateral. Se trabajó con un GPS 64s GARMIN.

### Población y Codificación de los contenedores

Una vez georreferenciada la población de contenedores, se creó un mapa web con la ayuda de la herramienta Google Maps.

Se añadió una nueva capa, en la cual se importaron los puntos desde el GPS64s GARMIN seleccionando el archivo que contiene la información de la georreferenciación de los contenedores.

El proceso de numeración se llevó a cabo por medio de la importación del archivo que contenía la información en el orden del monitoreo.

### Muestreo de contenedores

Para la determinación del tamaño de la muestra en poblaciones finitas, se empleó la fórmula:

$$n = \frac{z^2 * p * q * N}{E^2 (N - 1) + z^2 * p * q}$$

Donde,

n: tamaño de la muestra

z: nivel de confianza deseado, para el 95 % del nivel de confianza z corresponde a 1.96

p: proporción de la población que posee la característica de interés o probabilidad de ocurrencia, p=0.5 por tanto q=0.5

q: probabilidad de no ocurrencia

N: es el número de contenedores. N=1 030

E: error máximo aceptable. E= 0.05

Para obtener una muestra representativa del total de la población de contenedores se utilizó la herramienta Microsoft Excel 2 013. Cada contenedor fue seleccionado mediante un muestreo aleatorio (6).

### Validación de instrumentos de investigación

Se entrevistó a los usuarios más cercanos de los contenedores seleccionados. Como referencia se tuvo en cuenta aquellos sitios que permanecen en constante actividad: tiendas, restaurantes, viviendas, etc. Para esta actividad se elaboró una entrevista semiestructurada.

Partiendo del análisis factorial de los parámetros expresados por la población beneficiaria de los contenedores, se implementó una encuesta, la misma que fue validada por expertos, aplicada a la población y luego validada en su fiabilidad mediante el Alfa de Kronbach para finalmente pasar todos los datos al análisis multivariado de componentes principales.

## III. Resultados

### Georreferenciación

Se georreferenciaron un total de 1 093 contenedores (Figura 1), de los cuales

1 030 estaban activos para el servicio de recolección de residuos sólidos. La georreferenciación, se evidencia en el mapa web <https://drive.google.com/open?id=1JLT2X-qqL4E0t9VCoETEADbf5qyk&usp=sharing> y se codificó de acuerdo a la fecha de registro del GPS64s GARMIN.

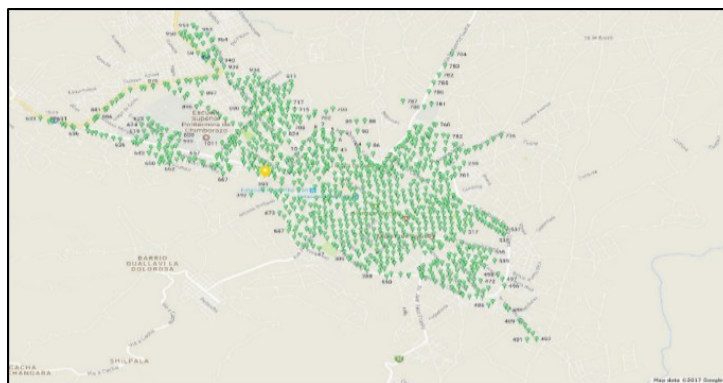


Figura 1. Población y codificación de los contenedores activos en las vías públicas de la ciudad de Riobamba.

Partiendo de un total de 1 030 contenedores activos, se calculó el tamaño de la muestra probabilística, resultando 280 contenedores; elegidos aleatoriamente; a partir de esta muestra se procedió a entrevistar a la población que se servía de los mismos.

Se consideró la creación de una nueva capa en Google Maps para la ubicación de estos puntos (Figura 2) y se colocó en el enlace <https://drive.google.com/open?id=1Ag-5xPQIxcLsRTd33tUPD0eKdII&usp=sharing>



Figura 2. Ubicación de los contenedores, seleccionados aleatoriamente. Google Maps.

### Entrevista a los usuarios

En total se entrevistaron a 840 usuarios, eligiéndose al menos tres usuarios por cada contenedor (280x3=840) para poder realizar el análisis estadístico respectivo. Las variables y subvariables se determinaron técnicamente y se registraron los datos en el paquete IBM SPSS Statistics 19.

### Tabulación de variables

Se ingresó cada una de las variables y subvariables analizadas, registrando un total de 15 variables y 108 subvariables.

## Análisis de componentes principales

Para dicho análisis, se tomaron en cuenta las variables más representativas de la entrevista.

La Tabla 1 muestra que existe una estrecha correlación

entre los parámetros de investigación, lo que permite realizar la prueba Kaiser-Mayer-Olkin (KMO) correspondiente.

| Matriz de correlaciones <sup>a</sup> |                            |           |            |         |                         |                  |          |            |                          |                            |                           |
|--------------------------------------|----------------------------|-----------|------------|---------|-------------------------|------------------|----------|------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
|                                      |                            | Ubicación | Frecuencia | Volumen | Servicio de recolección | Tipo de residuos | Vectores | Lixiviados | Condición del contenedor | Comportamiento del usuario | Uso de servicio higiénico |
| Correlación                          | Ubicación                  | 1,000     | -0,065     | 0,308   | -0,005                  | 0,021            | 0,198    | 0,287      | -0,142                   | -0,053                     | 0,062                     |
|                                      | Frecuencia                 | -0,065    | 1,000      | 0,031   | 0,056                   | 0,196            | 0,199    | 0,163      | -0,054                   | 0,074                      | 0,370                     |
|                                      | Volumen                    | 0,308     | 0,031      | 1,000   | 0,271                   | 0,038            | 0,381    | 0,201      | 0,350                    | -0,085                     | 0,065                     |
|                                      | Servicio de recolección    | -0,005    | 0,056      | 0,271   | 1,000                   | 0,107            | 0,440    | -0,005     | 0,205                    | 0,401                      | 0,374                     |
|                                      | Tipo de residuos           | 0,021     | 0,196      | 0,038   | 0,107                   | 1,000            | 0,308    | 0,411      | 0,057                    | 0,334                      | 0,318                     |
|                                      | Vectores                   | 0,198     | 0,199      | 0,381   | 0,440                   | 0,308            | 1,000    | 0,494      | 0,348                    | 0,050                      | 0,253                     |
|                                      | Lixiviados                 | 0,287     | 0,163      | 0,201   | -0,005                  | 0,411            | 0,494    | 1,000      | -0,075                   | 0,089                      | 0,143                     |
|                                      | Condición del contenedor   | -0,142    | -0,054     | 0,350   | 0,205                   | 0,057            | 0,348    | -0,075     | 1,000                    | -0,193                     | -0,010                    |
|                                      | Comportamiento del usuario | -0,053    | 0,074      | -0,085  | 0,401                   | 0,334            | 0,050    | 0,089      | -0,193                   | 1,000                      | 0,167                     |
|                                      | Uso de servicio higiénico  | 0,062     | 0,370      | 0,065   | 0,374                   | 0,318            | 0,253    | 0,143      | -0,010                   | 0,167                      | 1,000                     |
| a. Determinante = 0,083              |                            |           |            |         |                         |                  |          |            |                          |                            |                           |

Tabla 1. Matriz de correlaciones y determinante

Analizando la prueba de esfericidad de Bartlett de la Tabla 2, el valor de significancia es 0.000 por lo que se rechaza la hipótesis nula ( $P \geq 0.05$ ), aceptando la hipótesis alternativa, mencionando que si es posible hacer el análisis factorial respectivo.

| KMO y prueba de Bartlett                            |                                |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------|
| Medida de adecuación muestral de Kaiser-Meyer-Olkin | 0,532                          |
| Prueba de esfericidad de Bartlett                   | Chi-cuadrado aproximado 89,368 |
|                                                     | gl 45                          |
|                                                     | Sig. 0,000                     |

Tabla 2. Prueba de esfericidad de Bartlett

La Varianza total explicada en la Tabla 3, supera el 65 % requerido para caracterizar el problema; también se muestra que los autovalores mayores a 1 son aquellos que son retenidos para verificar el número de factores que son asociados, siendo en este caso los cuatro primeros componentes.

| Varianza total explicada |                       |                  |                                                        |       |                  |             |                                                     |                  |             |
|--------------------------|-----------------------|------------------|--------------------------------------------------------|-------|------------------|-------------|-----------------------------------------------------|------------------|-------------|
| Componente               | Autovalores iniciales |                  | Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción |       |                  |             | Suma de las saturaciones al cuadrado de la rotación |                  |             |
|                          | Total                 | % de la varianza | % acumulado                                            | Total | % de la varianza | % acumulado | Total                                               | % de la varianza | % acumulado |
| 1                        | 2,632                 | 26,320           | 26,320                                                 | 2,632 | 26,320           | 26,320      | 1,849                                               | 18,486           | 18,486      |
| 2                        | 1,647                 | 16,474           | 42,794                                                 | 1,647 | 16,474           | 42,794      | 1,813                                               | 18,130           | 36,616      |
| 3                        | 1,404                 | 14,044           | 56,838                                                 | 1,404 | 14,044           | 56,838      | 1,599                                               | 15,987           | 52,602      |
| 4                        | 1,101                 | 11,011           | 67,849                                                 | 1,101 | 11,011           | 67,849      | 1,525                                               | 15,246           | 67,849      |
| 5                        | 0,971                 | 9,713            | 77,562                                                 |       |                  |             |                                                     |                  |             |
| 6                        | 0,647                 | 6,472            | 84,034                                                 |       |                  |             |                                                     |                  |             |
| 7                        | 0,601                 | 6,014            | 90,048                                                 |       |                  |             |                                                     |                  |             |
| 8                        | 0,446                 | 4,464            | 94,512                                                 |       |                  |             |                                                     |                  |             |
| 9                        | 0,322                 | 3,225            | 97,737                                                 |       |                  |             |                                                     |                  |             |
| 10                       | 0,226                 | 2,263            | 100,000                                                |       |                  |             |                                                     |                  |             |

Método de extracción: Análisis de Componentes principales.

Tabla 3. Varianza total explicada

Respecto a la Tabla 4, se determinó cuáles son las variables de cada componente, en consecuencia, son las componentes principales que están linealmente correlacionadas, determinando la percepción de los usuarios sobre la calidad del Servicio de Contenerización de RSU de la ciudad de Riobamba.

| Matriz de componentes rotados <sup>a</sup> |            |       |       |       |
|--------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|
|                                            | Componente |       |       |       |
|                                            | 1          | 2     | 3     | 4     |
| Condición del contenedor                   | 0,820      |       |       |       |
| Volumen                                    | 0,697      |       |       |       |
| Vectores                                   | 0,624      |       |       |       |
| Frecuencia                                 |            | 0,783 |       |       |
| Uso de servicio higiénico                  |            | 0,630 |       |       |
| Tipo de residuos                           |            | 0,616 |       |       |
| Ubicación                                  |            |       | 0,812 |       |
| Lixiviados                                 |            | 0,452 | 0,710 |       |
| Comportamiento del usuario                 |            |       |       | 0,837 |
| Servicio de recolección                    | 0,465      |       |       | 0,770 |

Método de extracción: Análisis de componentes principales.

Método de rotación: Normalización Varimax con Kaiser.

a. La rotación ha convergido en 5 iteraciones.

Tabla 4. Matriz de componentes rotados

A partir de la agrupación de las componentes principales, se determinaron respectivamente los siguientes nombres de los cuales se dio a conocer las características presentadas.

La matriz de componentes rotados presenta finalmente los factores que caracterizan el servicio de contenerización en Riobamba.

Los factores que caracterizan a la conte-

nerización en Riobamba (Tabla 5) son: efectividad, frecuencia, característica de posición, cultura y presupuesto.

| COMPONENTES                     | VARIABLES                  |
|---------------------------------|----------------------------|
| Característica de efectividad   | Condición del contenedor   |
|                                 | Volumen                    |
|                                 | Vectores                   |
| Frecuencia                      | Frecuencia                 |
|                                 | Uso del servicio higiénico |
|                                 | Tipo de residuos           |
| Característica de posición      | Ubicación                  |
|                                 | Lixiviados                 |
| Cultura y presupuesto municipal | Comportamiento del usuario |
|                                 | Servicio de recolección    |

Tabla 5. Factores que caracterizan la contenerización en Riobamba

### Planteamiento de Hipótesis

Ho: No existe al menos una componente que caracterice el servicio de contenerización de RSU que describa el problema estudiado. Si  $p$  valor es mayor o igual a 0.05 no se rechaza la hipótesis nula.

Hi: Si existe al menos una componente que caracterice el servicio de contenerización de RSU que describa el problema estudiado. Si  $p$  valor es menor a 0.05 se rechaza la hipótesis nula.

## IV. DISCUSIÓN

La Varianza total explicada por las 4 componentes que superan el autovalor 1 tienen una frecuencia acumulada mayor al 65 % requerido para caracterizar el problema, siendo las 2 primeras las más importantes cuya ponderación es aproximadamente del 18 %. La componente 1 representa a la efectividad del servicio de contenerización, mientras que la componente 2 atiende a la frecuencia de recolección de los residuos sólidos.

La percepción de los usuarios sobre el servicio de contenerización de RSU, se refleja en el análisis de componentes principales de los factores que caracterizan el problema. A continuación, se discuten cada uno de ellos.

1. Característica de efectividad: se estableció este nombre conforme a los valo-

res homogéneos de las variables de la Tabla 4. Mediante los gráficos se verificó que en la variable: Condición del contenedor, 302 usuarios aseguraron que el contenedor se encuentra en buen estado siendo eficiente, mientras que en la variable Volumen, 407 usuarios manifestaron que el contenedor tiene la capacidad suficiente para abastecer la cantidad de residuos sólidos colocados. El volumen de aforo del contenedor es importante puesto que una capacidad inadecuada o un uso inapropiado, necesariamente puede restar calidad al servicio (7). Por último, se determinó como ineficiente la variable Vectores, pues 232 usuarios manifestaron que existe mal olor. Esto se debe a la presencia de residuos orgánicos degradables.

Los RSU en las regiones y países en desarrollo presentan un porcentaje mayor de materia orgánica biodegradable en comparación con países desarrollados (8, 9, 10). Su rápida descomposición provoca problemas de olor, lixiviados, emanación de gases, atrayendo vectores que causan problemas de salud (11).

2. Frecuencia: 528 usuarios indicaron que los RSU se recolectan a diario. Si bien la ciudadanía se manifiesta satisfecha, el Municipio no cuenta con un estudio técnico que indique datos del volumen de residuos que recogen al día que ayude a establecer la frecuencia con que se tienen que vaciar. En función del volumen, los contenedores necesitarán ser vaciados con mayor o menor frecuencia, reduciendo los costes del servicio (5). La frecuencia de recogida de RSU determina el trazado de las rutas, el horario y empleo de personal (3).

3. Característica de posición: en la Tabla 4 se presentaron valores de 0.710 y 0.820 los mismos que se agruparon debido a su similitud lineal; 384 usuarios entrevistados determinaron que los contenedores se encuentran bien ubicados criterios que coincide con su distribución en rutas de circulación habituales de los ciudadanos, cruces de calles, esquinas, etc. (3).

En cuanto a presencia de lixiviados, 159 usuarios dieron a conocer que no existen fluidos que se derramen del contenedor, demostrando que la ubicación del contenedor va a influir en la detección del efecto de los lixiviados en los casos de sectores concurridos y comerciales.

En realidad, el manejo de residuos domiciliarios debe ser cuidadosamente planificado y diseñado a fin de satisfacer las necesidades de los usuarios y de minimizar el impacto ambiental de cada una de sus fases de recolección, trans-

porte y tratamiento (12), de ahí que el estudio georreferenciado es relevante para obtener una cartografía digital adecuada como factor decisivo a la hora de realizar operaciones de geoprocesamiento y análisis de redes (13).

**4. Cultura y presupuesto municipal:** esta componente se ve influenciada por el comportamiento inapropiado del usuario. Así, 248 entrevistados sostuvieron que la mayoría de los usuarios hacen mal uso del contenedor arrojando materiales inapropiados, agravando el hecho de que en la ciudad de Riobamba no se dispone de recolección diferenciada. Los RSU categorizados como secos (reciclables e inertes) y húmedos (biodegradables) se colectan en mezcla en un solo contenedor, en los hogares ordinariamente no se usan recipientes separados, y tal como ocurre en cualquier país en vías de desarrollo (14), tampoco existe un sistema de recolección formal de basura electrónica, papel y plástico.

Por último, en la variable Servicio de recolección, 213 usuarios expresaron que no lavan el contenedor. Esto se debe a que el GAD Municipal de Riobamba apenas cuenta con 3 vehículos de este tipo, de los cuales 2 están en óptimas condiciones. Este servicio se puede catalogar como ineficiente pues no es posible lavar con mayor frecuencia los 1 030 contenedores.

## V. CONCLUSIONES

- El análisis multivariado permitió la reducción de dimensiones para la determinación de componentes que caractericen el servicio de contenerización del GAD-M Riobamba, los cuales fueron: la efectividad del servicio, la frecuencia de recolección, la posición de los contenedores y la cultura y presupuesto municipal. Para estudios prospectivos, las autoridades municipales han de tomar en cuenta las componentes citadas para el establecimiento de políticas y asignación de recursos. Allí reside la fortaleza de la presente investigación.
- Para mejorar la gestión de los RSU, además de contar con información cualitativa de los técnicos y actores del proyecto de contenerización, se debe recurrir a la geo-

referenciación para generar, analizar y representar datos que contribuyan a la toma de decisiones de una manera más técnica.

- El sistema de contenerización implementado por el GAD-M Riobamba ha sido aceptado por la ciudadanía que ha visto en éste, una forma de disponer sus residuos sin restricciones de horario, de mejorar la imagen de la ciudad al colocar los residuos en contenedores cerrados y la comodidad del fácil acceso a los contenedores ubicados a pocos metros de las viviendas. Se reconoce el esfuerzo de las autoridades municipales en vaciar los contenedores con una frecuencia aceptable en la mayoría de las rutas urbanas.
- Los aspectos por mejorar están relacionados con la frecuencia de la limpieza de los contenedores que afecta, sobre todo a los hogares y negocios próximos a éstos.
- Se evidencia la falta de una cultura ambiental en la ciudadanía al depositar residuos especiales que por su naturaleza o tamaño dañan a los contenedores.

- Se considera que este tipo de disposición de residuos en mezcla dificultaría futuros procesos de recolección diferenciada con fines de reciclaje.

## VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo y al Departamento de Desechos Sólidos Urbanos de la Dirección de Gestión Ambiental Salubridad e Higiene del GAD Municipal de Riobamba por las facilidades brindadas para esta investigación.

## Referencias

1. Ministerio del Ambiente de Ecuador. Programa Nacional para la Gestión Integral de Desechos Sólidos PNGIDS. [Internet]. 2016. [citado 12 nov 2018]. Disponible en: <http://www.ambiente.gob.ec/programa-pngids-ecuador/>
2. CONAMA. Congreso Nacional del Medio Ambiente. Modelos y costes en la gestión de residuos municipales. [Internet]. 2014. [citado 15 nov 2018]. Disponible en: [http://www.conama.org/conama/download/files/conama2014//GTs%202014/8\\_final.pdf](http://www.conama.org/conama/download/files/conama2014//GTs%202014/8_final.pdf)
3. Burgos J., Prieto C. Aplicación de la tlg para la optimización de los servicios de recogida y gestión de los residuos sólidos urbanos del municipio de Aspe (Alicante). XVI Congreso Nacional de Tecnologías de la Información Geográfica. Alicante. [Internet]. 2014. [citado 02 dic 2018]. Disponible en: <http://blog.cetop.es/wp-content/uploads/2012/06/1-X.Torrent1.pdf>
4. Blanco, A. Localización óptima de contenedores de residuos sólidos urbanos en Alcalá de Henares. Revista electrónica de Medio Ambiente UCM. [Internet]. 2016. [citado 06 dic 2018]. Disponible en: <http://revistas.ucm.es/index.php/MARE/article/viewFile/53155/48811>
5. Torret X., Sala J. Herramientas de código libre. Una realidad para la gestión ambiental aplicada a los servicios urbanos. Congreso de Ingeniería Municipal. [Internet]. 2012. [citado 06 nov 2018]. Disponible en: <http://blog.cetop.es/wp-content/uploads/2012/06/1-X.Torrent1.pdf>
6. Murray R., S. Estadística. Segunda ed. España - Madrid: Lavel. ISBN 0-07-060234-4. 1995. pp. 1-593
7. López Álvarez J.V., Aguilar Larrucea M., Soriano Santandreu F., Fernando de Fuentes A. Containerisation of the selective collection of light packaging waste material: the case of small cities in advanced economies. 2009. [citado 22 nov 2018]. Cities 26, 339-348. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.08.018>
8. World Bank. WHAT A WASTE: A Global Review of Solid Waste Manag. Urban Development Series Knowledge Papers; Urban Development & Local Government Unit, World Bank: Washington, DC, USA. 2012
9. Ikhlayel, M. Development of management systems for sustainable municipal solid waste in developing countries: A systematic life cycle thinking approach. J. Clean. Prod. 2018, 180, 571-586.
10. Rada, E.C.; Zatelli, C.; Cioca, L.I.; Torretta, V. Selective collection quality index for municipal solid waste management. Sustainability. 2018, 10, 257.
11. Hettiarachchi H., Meegoda J., Ryu S. Organic Waste Buyback as a Viable Method to Enhance Sustainable Municipal Solid Waste Management in Developing Countries. 2018. Int. J. Environ. Res. Public Health, 15(11), 2483; doi:10.3390/ijerph15112483
12. Pérez J, Lumbreras J, De la Paz D, Rodríguez E. Methodology to evaluate the environmental impact of urban solid waste containerization system: A case study. J. Clean. Prod. 2017; (150), 197-213. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.003>
13. Gallardo, A, Beltrán, D, Bovea M, Colomer, F, Alberola, M. Diseño de una herramienta SIG para la recogida selectiva de residuos urbanos. Aplicación a Castellón de la Plana. 2010. [citado 11 nov 2018]. XIV International Congress on Project Engineering. Madrid.
14. Kumar G. T, Municipal Solid Waste Management in India: A Few Unaddressed Issues. Proc. Environ. Sci. 2016; (35), 169-175.

# SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL USANDO SOLUCIÓN ACUOSA DE MONOETANOLAMINA

## Simulation of natural gas sweetening process using monoethanolamine aqueous solution

Hernán Tixi, Natalia Barahona\*

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Facultad de Mecánica, Riobamba - Ecuador.

\*natalia.barahona@esPOCH.edu.ec

### Resumen

La eliminación de los componentes ácidos del gas natural se conoce como endulzamiento, esto se logra mediante su absorción con soluciones básicas como las alcanolaminas, a través de una reacción exotérmica reversible lo que posteriormente permite su regeneración. En esta investigación teórica se realizó la absorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  presentes en el gas natural utilizado el simulador de procesos ASPEN PLUS con su paquete termodinámico para aminas (modelo de Kent y Eisenberg), empleando como absorbedor una solución acuosa de monoetanolamina (MEA). El software ASPEN PLUS es una buena herramienta para el cálculo de variables de operación del proceso. Así pues, se obtuvieron resultados satisfactorios de absorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  cuando se aumenta el flujo y la concentración de amina. El proceso de absorción se produce de mejor manera a temperaturas bajas y presiones altas; por el contrario, el proceso de desorción mejora a temperaturas altas y presiones bajas. La concentración de  $\text{CO}_2$  en el gas limpio se ve influenciada por el número de etapas del absorbedor, no así el  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Palabras claves:** Proceso de endulzamiento, gas natural, MEA, simulación

### Abstract

The riddance of the acid components of natural gas is known as sweetening, this is achieved through its absorption with basic solutions such as alkanolamines, throughout a reversible exothermic reaction, which subsequently allows its regeneration. In this theoretical research was carried out the absorption of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  extant in the natural gas used in the ASPEN PLUS process simulator with its thermodynamic package for amines, using as an absorber an aqueous solution of monoethanolamine (MEA). The ASPEN PLUS software is a good implement by the calculating process operation variables. Su this, satisfactory results were obtained absorption of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  when the flow and concentration of amine is increased. The absorption process occurs in a better way at low temperatures and high pressures; in opposite, the desorption process improves at high temperatures and low pressures.  $\text{CO}_2$  concentration in the clean gas is influenced by the number of stages of the absorber, but not the  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Key words:** Sweetening process, natural gas, MEA, simulation

**Fecha de recepción:** 14-02-2019

**Fecha de aceptación:** 17-06-2019

## I. INTRODUCCIÓN

El gas natural es un combustible fósil que proviene de los yacimientos de petróleo, contiene metano, etano y otros hidrocarburos. Además, posee contaminantes como nitró-

geno, agua,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  (1). El contenido de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas natural lo convierte en un gas amargo. Estas sustancias son indeseables ya que si el  $\text{H}_2\text{S}$  está presente en el gas natural entonces causa una se-

vera corrosión a las tuberías, turbinas, compresores y otros equipos (2); también el  $H_2S$  es una sustancia química tóxica y venenosa, si se expone al medio ambiente por fuga causa daño al ser humano y animales que estén a los alrededores. Por otro lado, el gas natural con alto contenido de  $CO_2$  disminuye su poder calorífico y también es responsable de los problemas de corrosión ya que, forma ácido carbónico cuando reacciona con el vapor de agua. Una vez eliminado estas sustancias ( $CO_2 + H_2S$ ) al gas se le denomina gas dulce (3). La comercialización del gas natural está restringida a un contenido de  $H_2S$  menor de 4 ppm y de  $CO_2$  menor del 2%. Debido a ello, se hace necesario realizar un tratamiento de endulzamiento para que el gas natural entre en especificación y puedan ser transportados. Los procesos de endulzamiento de gas natural surgen con el objetivo de remover estos gases ácidos de la corriente de gas. El endulzamiento de gas por amina se considera el proceso más popular entre los métodos de endulzamiento del gas natural, de hecho, el proceso de endulzamiento del gas natural por amina tiene varias ventajas, es un proceso continuo y con capacidad para regenerar el solvente (4). El propósito de este trabajo es simular el proceso de endulzamiento de gas natural usando monoetanolamina (MEA). La MEA es una amina primaria de fórmula química  $HOCH_2CH_2NH_2$ , líquido color

claro, transparente e higroscópico con ligero olor amoniacal; es la base más fuerte, más reactiva y más sencilla de todas las aminas, su peso molecular considerado como pequeño permite mayor capacidad de transporte de gases ácidos lo que significa menor tasa de circulación de MEA. Sin embargo, valores superiores al 15 % conlleva a una alta corrosión del sistema y formación espuma (6). Para la simulación se utilizó la herramienta computacional ASPEN PLUS. El presente artículo consta de: materiales y métodos, resultados con su respectivo análisis y por último conclusiones.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### a) Descripción del proceso de endulzamiento de gas natural usando monoetanolamina

El proceso de endulzamiento se lleva a cabo en un sistema compuesto por una torre absorbidora y una torre regeneradora. La primera unidad es donde se efectúa la absorción del gas ácido, es decir, donde se obtiene el gas dulce o tratado. La segunda unidad es necesaria para recuperar y reacondicionar la amina. El gas amargo entra a la columna de absorción por la parte inferior, y por la parte superior entra la solución acuosa de amina pobre y se ponen en contacto ambas corrientes, produciéndose la absorción de los gases ácidos. Saliendo por el tope el gas dulce o limpio y la por el fondo de la columna un líquido denominada amina rica. Esta amina rica contiene absorbido el gas ácido ( $CO_2 + H_2S$ ). Para separar el  $CO_2$  y  $H_2S$  de la amina rica, se pasa esta mezcla a una columna regeneradora, en donde se separa por el tope el gas ácido y por el fondo la amina pobre. En la Figura 1 se muestra el diagrama de flujo básico de una unidad de endulzamiento de gas natural usando amina (5).

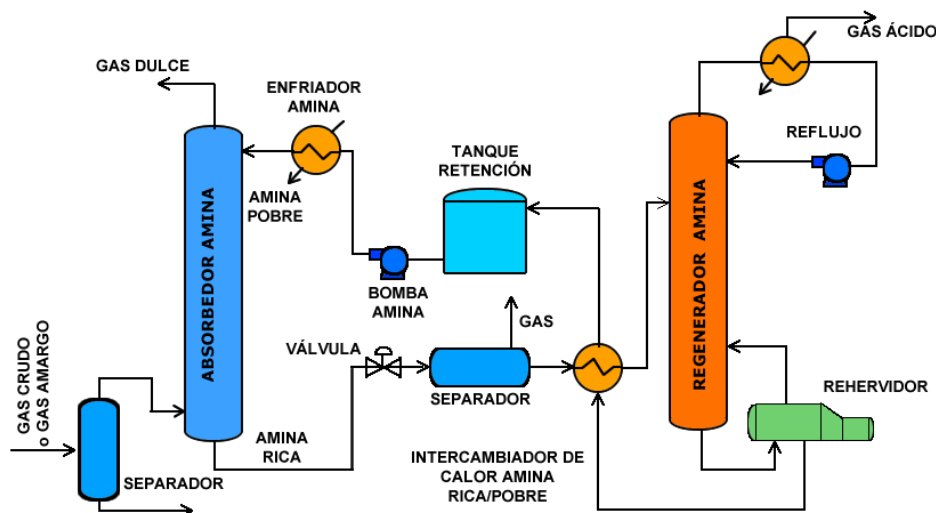


Figura 1. Diagrama de flujo del Proceso de Endulzamiento de gas natural

## b) Caso de Estudio

Se tomó como base un gas natural cuya composición y condiciones se muestran en las Tablas 1 y 2, respectivamente. (6)

| COMPUESTO | FRACCION MOLAR |
|-----------|----------------|
| C1        | 0,8608         |
| C2        | 0,0620         |
| C3        | 0,0203         |
| C4        | 0,0039         |
| NC4       | 0,0053         |
| IC5       | 0,0022         |
| NC5       | 0,0013         |
| C6        | 0,0005         |
| C7        | 0,0007         |
| C8        | 0,0001         |
| C9        | 0,0001         |
| CO2       | 0,0346         |
| H2S       | 0,0010         |
| H2O       | 0,0020         |
| N2        | 0,0052         |

Tabla 1. Composición del gas natural

| Propiedad   | Valor | Unidad |
|-------------|-------|--------|
| Flujo       | 50    | MMscfd |
| Presión     | 28.70 | Bar    |
| Temperatura | 30    | °C     |

Tabla 2. Condiciones de entrada del gas natural

En la Figura 2 se presenta el diagrama de flujo y las especificaciones de las operaciones unitarias utilizadas en ASPEN PLUS para modelar el proceso de endulzamiento.

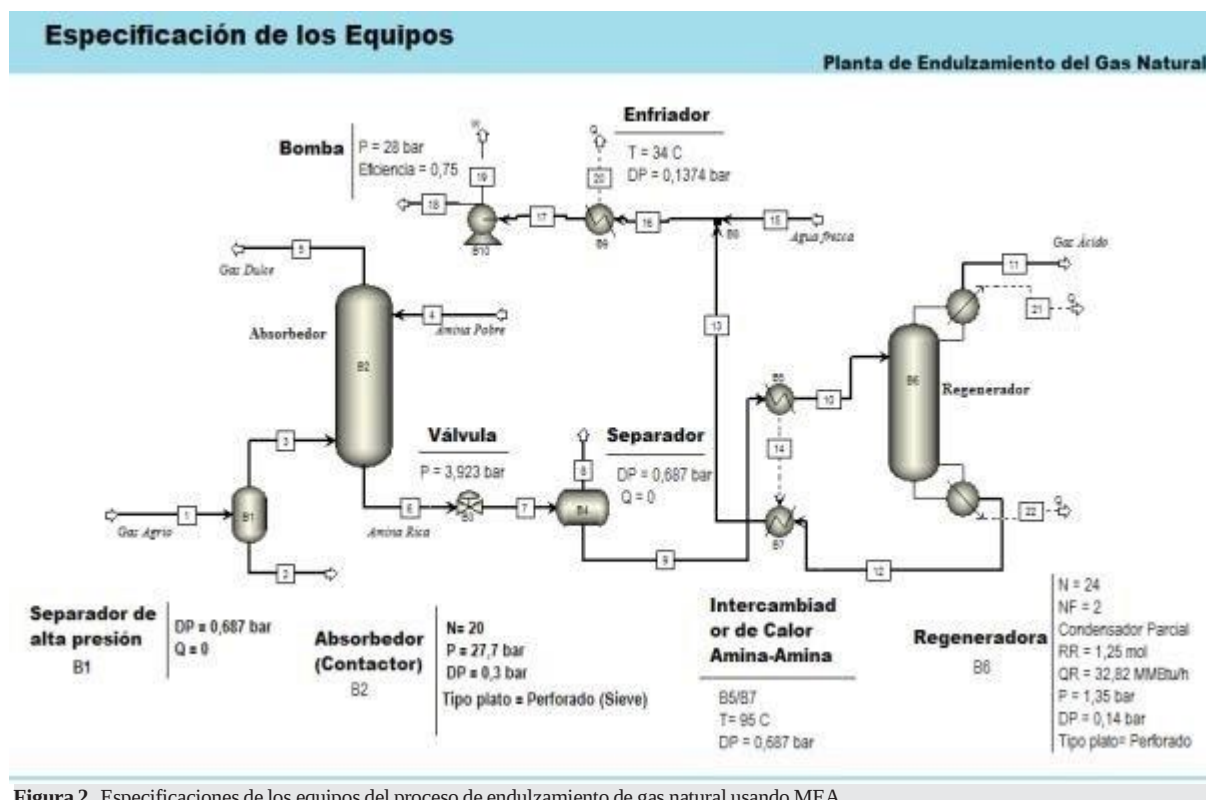


Figura 2. Especificaciones de los equipos del proceso de endulzamiento de gas natural usando MEA.

## c) Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad se realizó solamente en la columna de absorción. Se evaluó el flujo, la presión y la composición de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> del gas amargo, también se evaluó la temperatura y composición de amina pobre en

función de la eficacia de la remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> del gas natural.

## d) Predimensionamiento de la columna de absorción

Se utilizó la herramienta Tray y Rate Sizing (dimensionamiento del plato) con el fin de estimar:

- El diámetro de la columna usando Tray sizing.
- La longitud del vertedero.
- La velocidad de desagüe del vertedero.

Con respecto al uso de Rate sizing se procedió a introducir el diámetro de la columna calculada y además se le suministró cierta geometría del plato como altura del vertedero, altura del claro, factor de espumeo (calculados para que el  $\Delta P = 8\text{-}10$  mmHg) (Treybal, 1980). Después del cálculo se verifica que

el porcentaje de inundación de la torre debe estar en un rango entre 70 y 85 % y la caída de presión entre platos en el valor antes mencionado.

| Especificación                    | Valor  |
|-----------------------------------|--------|
| Factor de espuma                  | 0.7    |
| Altura vertedero (Weir heights)   | 4 in   |
| Claro (Clearance)                 | 3.5 in |
| Ancho tope bajante (width at top) | 5 in   |

Tabla 3. Especificación del plato

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Balance de materia y energía

La Tabla 4 presenta los resultados por corriente del balance de materia y energía en estado estacionario.

|                    | Gas Natural       | Amina Pobre | Gas Dulce | Amina Rica | Gas ácido | Circulación amina |
|--------------------|-------------------|-------------|-----------|------------|-----------|-------------------|
|                    | 1                 | 4           | 5         | 6          | 11        | 12                |
| T °C               | 30                | 36          | 36.30     | 54         | 98.40     | 114.60            |
| P bar              | 27.70             | 28          | 26.70     | 27         | 1.35      | 1.57              |
| Vapor Frac         | 1                 | 0           | 1         | 0          | 1         | 0                 |
| Mole Flow kmol/hr  | 2490.22           | 3735.33     | 2408.91   | 3816.64    | 282.94    | 3533.70           |
| Mass Flow kg/hr    | 47850.19          | 78906.10    | 44231.37  | 82524.89   | 7230.02   | 75294.82          |
| Volume Flow cum/hr | 2118.23           | 77.99       | 2190.06   | 82.59      | 6425.17   | 81.31             |
| Enthalpy MMkcal/hr | -52.34            | -254.40     | -44.46    | -262.28    | -19.14    | -235.23           |
| Components         | Mole Flow kmol/hr |             |           |            |           |                   |
| CO <sub>2</sub>    | 86.14             | 26.52       | 3.277     | 109.39     | 81.88     | 27.50             |
| H <sub>2</sub> S   | 0.03              | 0           | 0         | 0.028      | 0.03      | 0                 |
| N <sub>2</sub>     | 12.95             | 0           | 12.95     | 0          | 0         | 0                 |
| H <sub>2</sub> O   | 4.98              | 3455.18     | 6.55      | 3453.60    | 200.94    | 3252.67           |
| MEA                | 0                 | 253.64      | 0.01      | 253.62     | 0.09      | 253.53            |
| C1                 | 2145.87           | 0           | 2145.87   | 0.004      | 0         | 0                 |
| C2                 | 154.61            | 0           | 154.61    | 0          | 0         | 0                 |
| C3                 | 50.54             | 0           | 50.54     | 0          | 0         | 0                 |
| IC4                | 9.71              | 0           | 9.71      | 0          | 0         | 0                 |
| NC4                | 13.19             | 0           | 13.19     | 0          | 0         | 0                 |
| IC5                | 5.48              | 0           | 5.48      | 0          | 0         | 0                 |
| NC5                | 3.24              | 0           | 3.24      | 0          | 0         | 0                 |
| C6                 | 1.24              | 0           | 1.24      | 0          | 0         | 0                 |
| C7                 | 1.74              | 0           | 1.74      | 0          | 0         | 0                 |
| C8                 | 0.25              | 0           | 0.25      | 0          | 0         | 0                 |
| C9                 | 0.25              | 0           | 0.25      | 0          | 0         | 0                 |

Tabla 4. Balance de materia y energía.

En la Figura 3 se muestra en forma resumida los valores más importantes de la simulación usando la solución acuosa de MEA. En el absorbedor se redujo el contenido de  $\text{CO}_2$  de 3.5 % a 0.1 % y de  $\text{H}_2\text{S}$  de 11 ppm a tra-

zas. Esto corresponde a un 97.1 % de recuperación de  $\text{CO}_2$  y 99.99 % de recuperación de  $\text{H}_2\text{S}$  que sale por el fondo de la columna con la amina rica.

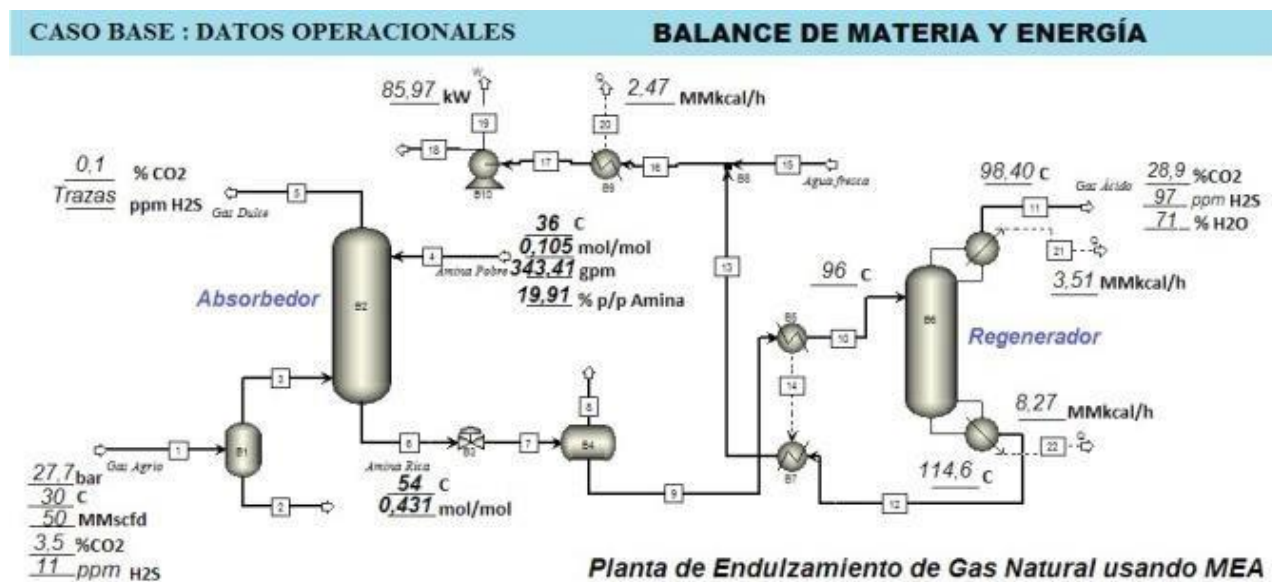


Figura 3. Resultados del balance de materia y energía.

### Columna de absorción

La Tabla 5 muestra las fracciones de recuperación de los componentes en el tope y fondo de la columna. Se puede observar que existe un cambio en la corriente 6 del fondo

de la columna, se aprecia que los solutos  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  se concentran en un 97.1 % para el  $\text{CO}_2$  y en un 99.99 % para el  $\text{H}_2\text{S}$ .

| Componentes          | Tope 5   | Fondo 6  |
|----------------------|----------|----------|
| $\text{CO}_2$        | 0.02908  | 0.97092  |
| $\text{H}_2\text{S}$ | 5.31E-05 | 0.99995  |
| $\text{N}_2$         | 1        | 2.66E-06 |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 0.00189  | 0.99810  |
| MEA                  | 5.23E-05 | 0.99995  |
| C1                   | 1        | 1.64E-06 |
| C2                   | 1        | 4.56E-07 |
| C3                   | 1        | 5.74E-08 |
| IC4                  | 1        | 3.41E-09 |
| NC4                  | 1        | 5.01E-08 |
| IC5                  | 1        | 5.00E-09 |
| NC5                  | 1        | 2.70E-08 |
| C6                   | 1        | 1.35E-08 |
| C7                   | 1        | 4.73E-09 |
| C8                   | 1        | 1.42E-09 |
| C9                   | 1        | 4.48E-10 |

Tabla 5. Fracción de recuperación en la columna de absorción

### Análisis de sensibilidad

En la Figura 4 se presenta la fracción de recuperación de CO<sub>2</sub> removido en función del caudal de solución de MEA a diferentes concentraciones que ingresa al absorbedor, por encima del caudal

mínimo (caudal que logra obtener un gas natural dulce por debajo de < 0.5 % CO<sub>2</sub>). Como puede observarse, a medida que aumenta el caudal de la solución de MEA aumenta la cantidad de CO<sub>2</sub> extraído. Para concentraciones por encima de 20 %m de MEA se utiliza bajos flujos de amina MEA, mientras que a concentraciones por debajo de 20 %m aumenta el consumo de amina MEA.

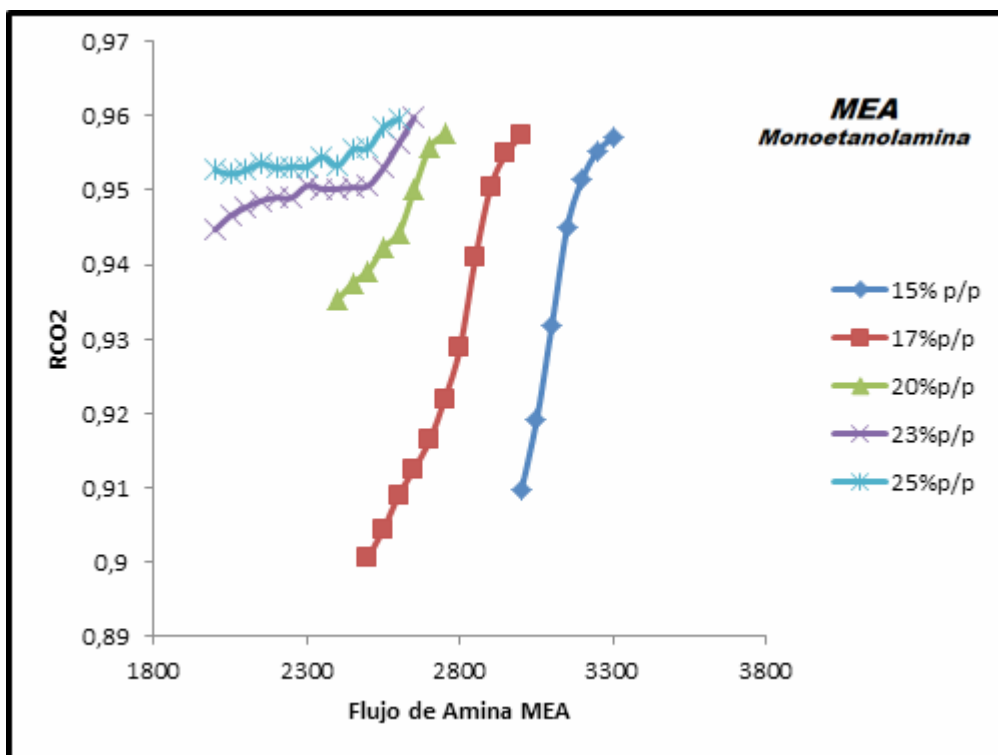


Figura 4. Flujo de Amina MEA a diferentes concentraciones en función de la fracción de remoción de CO<sub>2</sub>

En la Tabla 6, se muestra los flujos de amina MEA calculados por el simulador para logra la especificación del

gas natural dulce de H<sub>2</sub>S ≤ 4 ppm y CO<sub>2</sub> < 2 %mol. A medida que aumenta la concentración de la solución acuosa de amina MEA el flujo de amina disminuye.

| % peso MEA | Flujo de Amina kmol/h | YCO <sub>2</sub> (%) | YH <sub>2</sub> S (ppm) |
|------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|
| 15         | 3200                  | 0,002 (0,2)          | 5                       |
| 17         | 2900                  | 0,002(0,2)           | 4                       |
| 20         | 2750                  | 0,002(0,2)           | 3                       |
| 23         | 2650                  | 0,001(0,1)           | 2                       |
| 25         | 2550                  | 0,001(0,1)           | 4                       |

Tabla 6. Flujo de amina mínimo

En la Figura 5 se presenta la fracción de recuperación de H<sub>2</sub>S removido en función del caudal de so-

lución de MEA a diferentes concentraciones, por encima del caudal mínimo (caudal que logra obtener un gas natural dulce por debajo de < 4 ppm H<sub>2</sub>S).

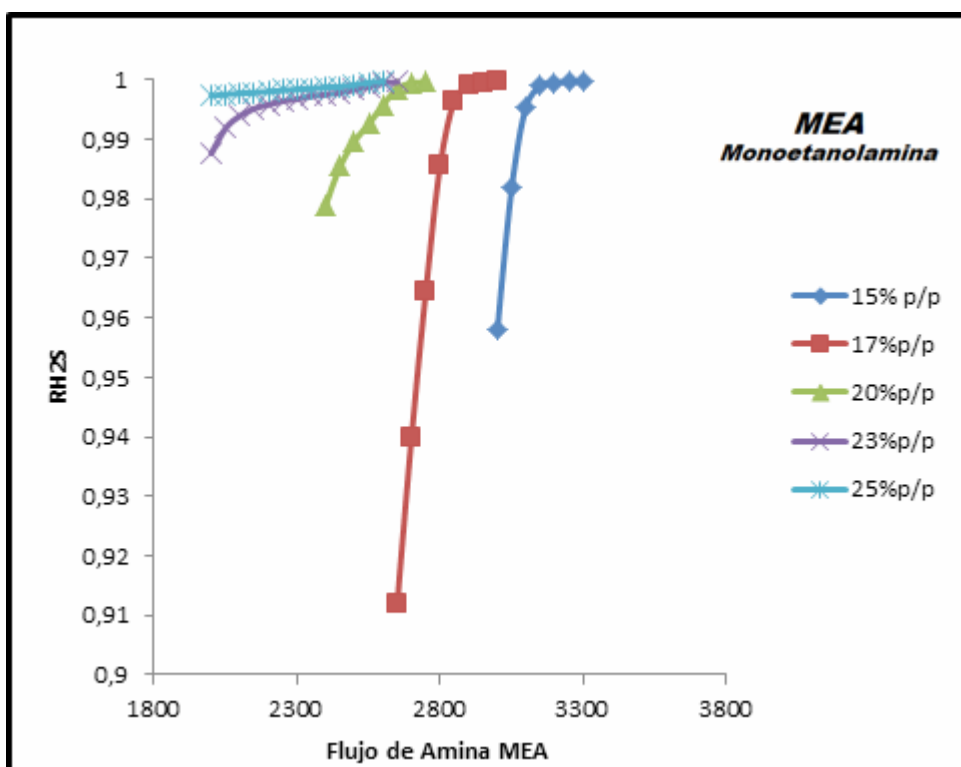


Figura 5. Flujo de Amina MEA a diferentes concentraciones en función de la fracción de remoción de H<sub>2</sub>S.

## Predimensionamiento de la columna

En la Tabla 7 muestra los resultados para el caso base.

| Parámetros                   | Unidad         | MEA     |
|------------------------------|----------------|---------|
| Tipo de platos               |                | Sieve   |
| Número de pasos              |                | 1       |
| Número de platos             |                | 20      |
| Espaciado de plato           | M              | 0.6096  |
| Porcentaje de inundación     | %              | 0.8     |
| Método de cálculo inundación |                | Glitsch |
| Factor de espuma             |                | 0.83    |
| Plato de cálculo             |                | 18      |
| Diámetro de la columna       | M              | 1.6181  |
| Área bajante/Área columna    |                | 0.1066  |
| Velocidad bajante            | m/s            | 0.1057  |
| Longitud vertedero           | m              | 1.1970  |
| Área columna                 | m <sup>2</sup> | 2.0564  |
| Área activa                  | m <sup>2</sup> | 1.6179  |
| Área del bajante             | m <sup>2</sup> | 0.2162  |

Tabla 7. Resultados del Tray sizing.

El diámetro de la columna calculado está por encima de 1m, por lo cual se especifica que el espaciado de plato debe ser de 600 mm. La relación área bajante/área columna está en un valor aceptable ya que este valor corresponde a 12 % del área de la columna. La

longitud del vertedero corresponde al 75 % del diámetro de la columna. La velocidad por el bajante está dentro del valor correspondiente al intervalo sugerido de 0.0305-0.2135 m/s. La Tabla 8 muestra los resultados de la simulación.

Todos los parámetros obtenidos satisfacen los requerimientos de la columna. El factor de inundación está dentro del intervalo de 70-85 % y en especial para sistema espumoso que recomienda un factor de 0.70. La caída de presión por etapas o platos va desde un 0.008-0.009 bar el cual está un poco por arriba del valor recomendado de 0.007 bar (0.1 psi) mientras que la caída de presión de la columna esta alrededor de 0.2 bar.

Los bajantes (downcomer) tiene una altura de backup de líquido que es menor que la mitad de la suma del espaciado del plato y altura de vertedero (S+hw) como se recomienda, el cual contribuye a asegurar de que no ocurra inundación. La velocidad de líquido por los bajantes está dentro del rango recomendado 0.0305- 0.2135 m/s.

| Resumen( Tray Rating)                 | Unidad | MEA     |
|---------------------------------------|--------|---------|
| Etapas de comienzo de sección:        |        | 1       |
| Etapas de final de sección            |        | 20      |
| Máximo factor de inundación:          |        | 0.7119  |
| Etapas:                               |        | 18      |
| Caída de presión por etapa:           | Bar    | 0.00958 |
| Panel:                                |        |         |
| Caída de presión de la sección:       | Bar    | 0.1899  |
| Resultados del bajante (Downcomer)    |        |         |
| Maximum backup/ Espaciado de bandeja: |        | 0.4871  |
| Etapas:                               |        | 19      |
| Localización:                         |        |         |
| Backup:                               | m      | 0.2969  |
| Máxima velocidad/ de Diseño:          |        |         |
| Etapas:                               |        | 19      |
| Localización:                         |        |         |
| Velocidad:                            | m/s    | 0.1069  |

## CONCLUSIONES

La simulación de absorción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> del gas natural caso estudio, con la amina primaria MEA, cerró satisfactoriamente en su balance de materia y energía, obteniéndose un gas dulce con las especificaciones requeridas.

Temperaturas bajas permite evitar la degradación de la amina y evitar problemas de corrosión.

Al aumentar la concentración de la solución de amina MEA utilizada afecta al flujo de amina gastado ya que este disminuye.

Las especificaciones de la columna de absorción utilizadas proporcionan una satisfactoria hidráulica de la columna.

Para cada situación en particular el simulador permite encontrar el caudal mínimo de solución de MEA que se debe alimentar al absorbedor para extraer la cantidad de CO<sub>2</sub> deseada, técnicamente es necesario trabajar con caudales de solución de MEA por encima del caudal mínimo.

## Referencias

1. Aspen Technology, Inc. ASPEN PLUS Manual. Physical Property Model. 2002. Arnold K, Stewart M, editors.
2. Arnold K, Stewart M. Surface Production Operations. Volume 2: Design of Gas - Handling Systems and Facilities. Houston (TX): Gulf Publishing Company; 1989. p. 141-80.
3. DuPart MS, Bacon TR, Edwards DJ. Understanding Corrosion in Alkanolamine Gas Treating Plants, Part 1. Hydrocarbon Processing. 1963 Apr;80.
4. Kent RL, Eisenberg B. Better data for amine treating. Hydrocarbon Processing. 1976 Feb;87-90.
5. Kohl AL, Riesenfeld FC. Gas Purification. 4th ed. Houston (TX): Gulf Publishing Company; 1985. p. 29-109.
6. Martínez MJ. Endulzamiento del gas natural. In: Ingeniería de gas, principios y aplicaciones. Maracaibo (VE): Ingenieros Consultores S.R.L.; 1995.
7. Rojey A, Jaffret C, Cornot-Gandolphe S, Durand B, Jullians S, Valais M. Natural Gas: Production, processing, transport. Paris (FR): Technip; 1997.
8. Serrano RA, Zavala CM. Operación de una Planta Piloto de Endulzamiento de Gas Natural [tesis de licenciatura]. Cholula (MX): Universidad las Américas; 2004 Mayo.
9. Tennyson RN, Schaaf RP. Guidelines Can Help Choose Proper Process for Gas-Treating Plants. Oil & Gas J. 1977;75(2):78.
10. Treybal RE. Operaciones con Transferencia de Masa. Europe: McGraw Hill; 1980.

# EFICIENCIA DE MEDIDOR DE INTERFASE TIPO BOYA EN SEPARADOR TRIFÁSICO DE CRUDO-AGUA-GAS

## Efficiency of type boya interface meter in three-phase raw-water-gas separator

Gloria Miño Cascante, Juan Córdova Procel\*, Janneth Viñán Villagrán, Daniela Llanos Campaña, Christian Romero Chica

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Mecánica, Extensión Norte Amazónica, Facultad de Administración, Riobamba - Ecuador

\*juan.cordovap@esPOCH.edu.ec

### Resumen

En el área del petróleo una de las principales tareas consiste en separar el agua y gas del crudo, en el presente trabajo se hace un análisis del proceso de separación en un separador de prueba trifásico de petróleo instalado en el oriente ecuatoriano para determinar la eficiencia de separación que se obtiene bajo las mismas condiciones de operación cuando se utiliza instrumentación de diferente tecnología. Para obtener datos en la investigación de campo se plantea hacer pruebas en el vessel con fluidos de cinco pozos de diferente caudal y con grado API que oscilan entre 18° y 30°, para lo cual se hacen dos tipos de pruebas en el separador, la una con un medidor de interfase de boya instalado dentro del recipiente y la otra prueba bajo las mismas condiciones de operación se utiliza un instrumento de onda guiada. Para determinar la eficiencia de cada método utilizado se analiza la cantidad de partículas de agua en crudo en la línea de descarga con pruebas en laboratorio, es así que se verifica que al utilizar el instrumento del tipo boya el BSW promedio en la línea de descarga es de 70% mientras que con el instrumento de onda guiada los resultados son mucho más satisfactorios con BSW promedio de 8%.

**Palabras clave:** eficiencia de separador, separador trifásico, interfase de petróleo

### Abstract

In the area of oil one of the main tasks consists of separate water and raw gas, from the crude, in the present work an analysis of the separation process is made in a separator of three-phase oil test installed in the Ecuadorian orient to determine the efficiency of separation that is obtained under the same conditions of operation when using instrumentation of different technology. In order to obtain data in the field investigation, it is proposed to test the vessel with fluids from five wells of different flow and with an API grade ranging between 18° and 30°, for which two types of tests are done in the separator, the one with a buoy interface meter installed inside the vessel and the other test under the same operating conditions a guided wave instrument is used. To determine the efficiency of each method used, the amount of raw water particles in the discharge line is analyzed with laboratory tests, so it is verified that when using the instrument of the buoy type the average BSW in the discharge line is 70% while with the guided wave instrument the results are much more satisfactory with an average BSW of 8%.

**Key words:** separator efficiency, three-phase separator, oil interface

**Fecha de recepción:** 29-08-2018

**Fecha de aceptación:** 17-06-2019

## I. INTRODUCCIÓN

Cuando se extrae petróleo del subsuelo, éste proviene con trazas de sedimentos, Guilizzoni acota que este fluido proviene también en presencia de una fase gaseosa, que

es muy común en la salida de un pozo de petróleo, las burbujas perturban y deforman el núcleo de aceite y el anillo de agua (1); los que son necesarios separarlos y dejar al hidrocarburo lo más puro

posible para su transporte y comercialización. Para cumplir con este propósito Mouallem indica que es necesario realizarlo en la etapa de extracción (2), donde existen varias técnicas para separar el agua y gas del crudo tales como hacer pasar el fluido por separadores electrostáticos, uso de químicos, decantación en el tanque, separadores gravitacionales, entre otros. Cada uno de estos procesos tienen su particularidad al momento de separar el agua y gas del petróleo, y dependerá en gran medida de las características del fluido para seleccionar el equipo que realizará este proceso.

La gota de crudo está compuesta por tres partículas que son gas, agua y crudo, y la funcionalidad del separador trifásico tipo gravitatorio consiste en separar estas partículas en un tiempo determinado (tiempo de residencia) que está ligado básicamente al diámetro de la gota y de éste dependerá el dimensionamiento mecánico del recipiente.

Una vez realizada la separación, cada partícula recorrerá por las tuberías dispuestas en el equipo que son una línea para el gas, otra para el agua y la tercera para el crudo ya separado. La eficiencia de separación se lo verifica en la línea de crudo con el análisis del porcentaje de agua y sedimentos contenido en el hidrocarburo, a esta variable que se representa en porcentaje se la denomina BSW (Basic Sediment and Water). El separador está equipado con instrumentos lo que hace que el proceso sea automatizado, Antlinger indica que los parámetros de fluidos como son la viscosidad, la densidad de masa y la velocidad del sonido se pueden determinar utilizando sensores ultrasónicos (3).

Los inconvenientes más comunes en el proceso de separación en un proceso trifásico entre otros son, los resultados no coinciden con los históricos del pozo, que el separador se inunde debido a falla

en los instrumentos o válvulas instaladas en las tuberías, lo cual provoca derrames, incendios entre otros, otro problema común es el que no separe, como indica Zhang, que, en comparación con el flujo de dos fases, el flujo de tres fases es más complejo separarlo (4).

El presente trabajo se desarrolló en la evaluación de un separador denominado de prueba tipo gravitatorio con capacidad de proceso de cinco mil barriles de fluido por día instalado en una estación petrolera en el oriente ecuatoriano y el objetivo de investigación fue determinar la eficiencia del separador trifásico de prueba que trabaja con un instrumento de boyas el cual mide la interfase crudo-agua.

Chávez, sugiere que para el diseño de separadores horizontales se debe considerar las variables de temperatura, viscosidad, caudal de operación, presión de diseño y para el dimensionamiento del vessel o recipiente a presión, las tasas de flujo mínimas y máximas del líquido y del gas, el número de fases que debe manejar el separador, las impurezas que puedan estar presentes en los fluidos, tales como arena, parafina, la tendencia hacer espuma de los fluidos y su incidencia en la corriente aguas abajo, el efecto de la velocidad de erosión, luego con estos datos se realiza las simulaciones necesarias tanto en software de procesos como en los de diseño mecánico (5). Mientras que Cadena recomienda como calcular el tiempo de residencia necesario para garantizar una correcta separación de las fases (6).

Un software muy utilizado para el diseño de procesos es el Hysys mientras que el para diseño mecánico de recipientes a presión es el Compress que trabaja bajo la normativa de la Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos (ASME) en su sección ocho. Toda simulación es ideal, los problemas que se presentan a menudo en este tipo de diseños son cuando las variables consideradas para la ingeniería básica no son las mismas que están presentes en el campo, es así como los crudos ecuatorianos tienen un gran porcentaje de emulsión como es el caso de los fluidos considerados para la investigación.

Velásquez confirma que una emulsión es una mezcla de dos líquidos inmiscibles, es decir, dos líquidos que no se mezclan bajo condiciones normales, uno de los cuales está disperso como gotas en el otro, y su estabilizador es un agente emulsionante y que la complejidad de las emulsiones en el petróleo depende de su composición en términos de las moléculas con actividad interfacial, prin-

principalmente resinas y asfaltenos (7).

Cai indica que la separación de emulsiones de aceite-agua estabilizadas es difícil y un desafío global (8), mientras Riaza sugiere que para estabilizar las emulsiones se debe usar pequeñas partículas sólidas de 10 nm de diámetro para la estabilización de emulsiones y espumas (9), es así que Kasys indica como poder calcular la viscosidad de estos fluidos emulsionados con instrumentos de onda guiada (10). La metodología aplicada en este estudio es la experimental, donde la hipótesis planteada es que el separador provisto de un instrumento del tipo onda guiada para medir la interfase será más eficiente que el separador provisto con un instrumento de boyas. La investigación se la dividió en dos etapas, la primera consiste en obtener resultados de BSW a la salida de crudo del separador que funciona con boyas, y la segunda etapa hacer los mismos pasos en el separador con la particularidad de sustituir el instrumento de boya por uno de tecnología de onda guiada y luego comparar los resultados. Arias propone los instrumentos de onda guiada para procesos de separación de petróleo con emulsiones (11).

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

Se dispuso de información de las variables con las cuales fue diseñado el separador de prueba, al igual de las variables físicas de los crudos que se debería utilizar en la operación que fue de 25° API con una tolerancia  $\pm 3^\circ$ . El vessel utilizado para el estudio fue un recipiente diseñado bajo normativa de la Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos (ASME) en su sección ocho, con los datos de la Tabla 1, que garantizan cumplir con el tiempo de residencia necesario, Martínez indica que a partir de la ecuación 1 se podrá calcular la velocidad crítica de la partícula (12), y así el tiempo de residencia necesario para obtener el BSW (cantidad de agua en crudo) planteado menor al 10% en la línea de crudo.

|                         | Mínima | Nominal | Máxima |
|-------------------------|--------|---------|--------|
| Diámetro (in)           |        | 54      |        |
| Longitud (in)           |        | 192     |        |
| Presión diseño (psi)    |        | 100     |        |
| Presión operación (psi) | 26     | 28      | 30     |
| Volumen crudo (BPD)     | 321    | 2675    | 3650   |
| Volumen Agua (BPD)      | 3543   | 3543    | 3543   |
| Volumen de gas (MMSCFD) | 0,5    | 1,0     | 1,0    |

Tabla 1. Dimensionamiento del vessel

En vista de que la eficiencia de la operación del separador cuando operaba con el instrumento de boya fue ineficiente, se planteó determinar la falla a través de la matriz causa efecto y sus desviaciones en cada etapa. En primer lugar, se decidió revisar que todos los instrumentos estén en buen estado y den la señal correcta, luego se verificó que el recipiente cumpla los mínimos de diseño mecánico, Naderipor afirma que el cociente entre la longitud del recipiente y su diámetro deberá estar entre 2,5 y 4 para garantizar que se produzca la separación (13), a esta teoría lo confirma Martínez (12).

$$\text{Si } 2,5 < \frac{L}{D} < 4,0 \text{ entonces } K = 0,4$$

L: longitud del separador (mínimo 7,5 pies)

D: diámetro del separador (pies)

$$2,5 < \frac{16}{4,5} < 4,0$$

$$V_c = K \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_g}} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$V_c = 1,541 \text{ ft / min}$$

$V_c$  = Velocidad crítica de la partícula

$K$  = constante de Souders y Brown

$\rho_l$  = densidad del líquido en condiciones de operación, lb / ft<sup>3</sup>

$\rho_g$  = densidad del gas en condiciones de operación, lb / ft<sup>3</sup>

Tiempo de residencia = 10 a 18 min

Se debe calcular la velocidad crítica de la partícula conocida como muestra la ecuación 1, para llegar a determinar al área transversal del recipiente, luego con este valor y las densidades de los fluidos se calcula el tiempo de residencia, es decir el tiempo que permanece la partícula de crudo en el recipiente desde la entrada hasta la salida. Al realizar las simulaciones del proceso y revisar los parámetros en el diseño mecánico tanto del vessel como de las tuberías de alimen-

tación y descarga, estos resultados son satisfactorios, es así como resta revisar las propiedades del crudo con pruebas de laboratorio para determinar las características de los fluidos y cromatografía del gas, donde se pudo verificar que unos fluidos contenían emulsión dura y en otros casos emulsión blanda.

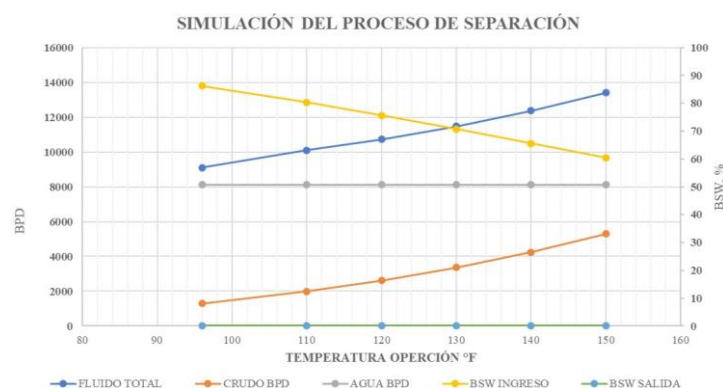
Para trazar una línea base, se decide seleccionar cinco pozos en función de la semejanza de sus propiedades físicas y químicas del crudo las cuales deben ser semejantes a las variables que se consideraron en el dimensionamiento del separador, como se observa en la Tabla 2 que las gravedades específicas de los crudos estudiados oscilan entre 18,2 y 32,1 °API, con temperaturas relativamente normales en promedio de 102 °F. El inconveniente se presentó en que los fluidos contienen emulsión, lo cual es bastante difícil poder romper en un separador del tipo gravitatorio.

|        | Temperatura<br>observada<br>°F | °API<br>obser-<br>vado | BSW<br>% | Viscosi-<br>dad cP |
|--------|--------------------------------|------------------------|----------|--------------------|
| Pozo 1 | 74,5                           | 20,5                   | 62,031   | 29,6               |
| Pozo 2 | 75,8                           | 25,1                   | 67,980   | 22,4               |
| Pozo 3 | 88,2                           | 18,2                   | 62,000   | 43,2               |
| Pozo 4 | 78,2                           | 32,1                   | 54,350   | 25,5               |
| Pozo 5 | 81,1                           | 22,2                   | 59,901   | 32,7               |

**Tabla 2.** Características físicas de los crudos probados

La simulación necesaria se lo hizo mediante software como se observa el resumen en la Figura 1, los comportamientos ideales de la partícula de petróleo conforme cambian sus propiedades físicas; una vez seleccionados los pozos se procedió a realizar las pruebas en campo, donde se hizo pasar por el separador durante veinte y cuatro horas con el instrumento análogo de medidor de boya el cual determina la interfase por diferencia de densidades en el fluido, de

esta información dependerá la apertura de válvulas en las dos líneas que son agua libre, crudo mientras que las variables de presión y nivel abrirá o cerrará según sea el caso la línea de gas.



**Figura1.** Simulación del proceso de separación

La prueba que duró veinte cuatro horas consiste en hacer pasar el fluido de un pozo por el separador de prueba que está equipado con un tablero de control con PLC y pantalla HMI donde se puede observar los valores de caudales en las tres líneas. Cada cuatro horas se toma muestras de fluido en la línea de salida de crudo y se procedió hacer el análisis de BSW en laboratorio mediante centrifugado, estos datos al igual de los caudales, temperaturas, presiones fueron tabulados y compilados para su análisis respectivo.

Para garantizar los resultados las pruebas de veinte y cuatro horas fueron realizadas con una frecuencia de una vez al mes en lo posible en condiciones climáticas diferentes, posterior se procedió a cambiar el instrumento de medidor de interfase de boyas, (ver Figura 2) por uno de tecnología de onda guiada (ver Figura 3) y se repite el procedimiento con los cinco pozos antes probados, es así como las pruebas en total duraron aproximadamente doce meses.



**Figura2.** Medidor de interfase del tipo boya



Figura 3. Medidor de interfase de onda guiada.

En la Figura 4 se observa la simulación del comportamiento de la partícula de crudo y como el BSW varía en función de la temperatura.

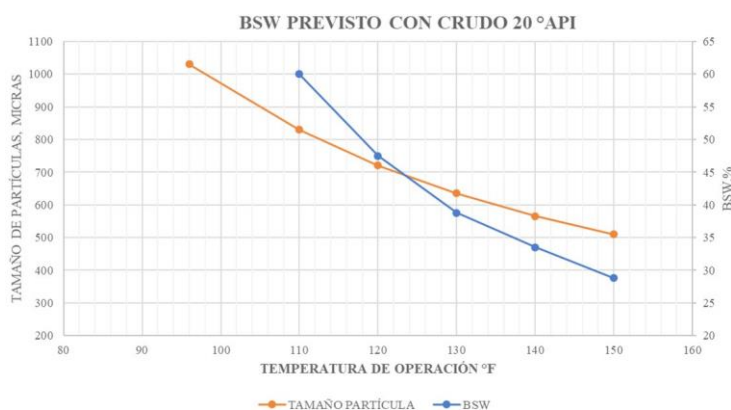


Figura 4. BSW previsto con °API 20

En el proceso de pruebas se verificó la presencia de emulsión en los pozos, lo que afectó al proceso sobre todo en el tiempo de residencia y en el desempeño del equipo.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en las pruebas con el instrumento de boya son poco alentadores, ya que éste instrumento en su etapa de ingeniería fue seleccionado con la variable de gravedad específica, el cual operaría en un rango de operación de  $\pm 3$  °API, que prácticamente es una desventaja en un separador de prueba, ya que la función de este equipo es utilizarlo con todos los pozos para monitorear la producción de la estación, pero al verificar que el BSW obtenido en la línea de salida de crudo es en promedio 60%, es crítico mantener el equipo en operación, mucho más cuando se conoce que el fluido está emulsionado lo que provoca que la boya no flote en la interfase, (ver Figura 5) sino en la emulsión, de tal forma que la señal

que envía la boya para que abra la válvula de la línea de agua se mantenga abierta (ver Figura 6) y no se pueda cumplir el tiempo de residencia requerido para la correcta separación.

En las figuras 7,8,9,10,11 se puede observar lo inestable que resulta el separador cuando se utiliza el instrumento de boya, se puede apreciar en cada gráfica en el eje de las abscisas la cantidad de muestras tomadas por cada uno de los cinco pozos estudiados, y en el eje de las ordenadas el BSW hallado en laboratorio, así las lecturas tanto en laboratorio como en los instrumentos de medición provistos en el equipo presentaron valores muy dispersos, aparte de que se encuentran por encima de la meta que fue menor al 10% de BSW en la línea de descarga de crudo.

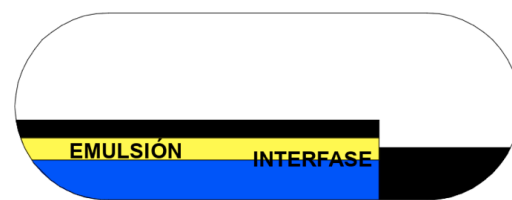


Figura 5: Esquema de la presencia de emulsión en el tanque trifásico

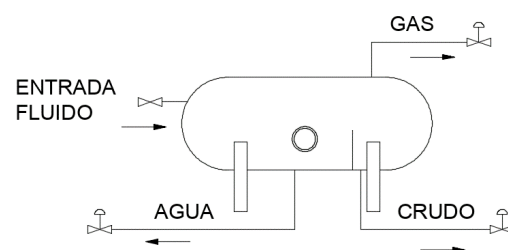


Figura 6: Esquema general de separador trifásico de 5 000 BFPD

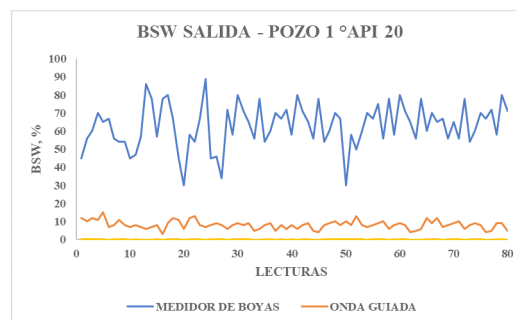


Figura 7: Cantidad de agua en crudo a la salida del separador

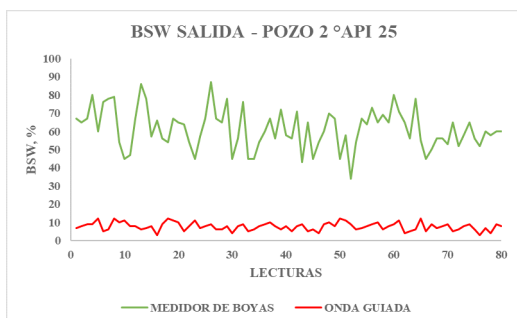


Figura 8: Cantidad de agua en crudo a la salida del separador

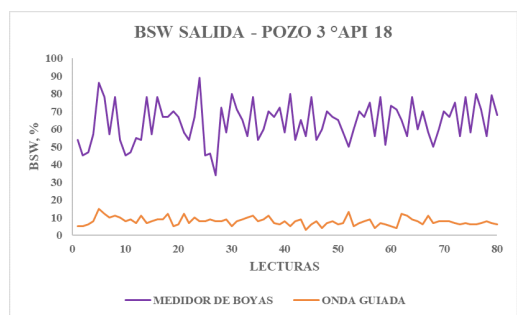


Figura 9: Cantidad de agua en crudo a la salida del separador

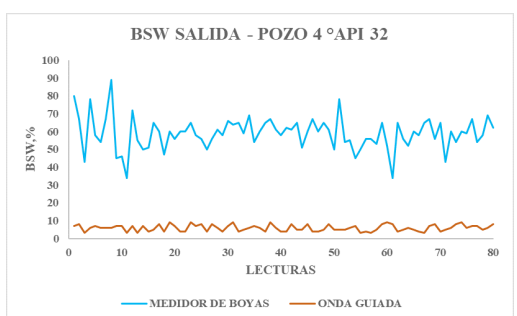


Figura 10: Cantidad de agua en crudo a la salida del separador

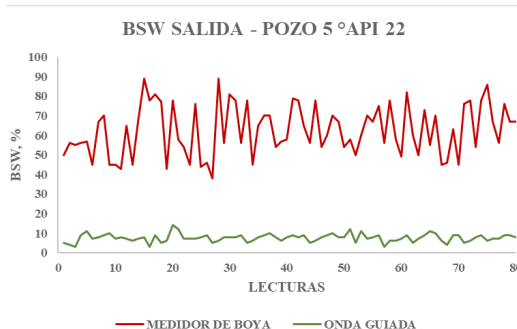


Figura 11: Cantidad de agua en crudo a la salida del separador

Para mejorar la separación y romper la emulsión se procedió a ingresar químico aguas arriba del separador del tipo de-

multisificante de acción rápida y antiparafínico, sin embargo, los problemas persistieron en todos los pozos incluso en más de una ocasión inundándose el separador debido a que la boya dejaba de flotar y más bien se hundía lo que ocasiona que la válvula de control de agua permanezca cerrada y la línea de crudo no abastecía para todo el fluido. Luego de cambiar el instrumento de interfase por uno de onda guiada los resultados cambiaron notablemente, así se verifican en las Figuras 7,8, 9,10,11.

Varios autores y en especial los fabricantes de instrumentación sugieren por medio de sus catálogos el uso de instrumentos del tipo boya para medir interfase, sin embargo, hay que notar que luego de esta investigación que estos instrumentos no son eficientes cuando los fluidos presentan emulsión, eso limita al rango de trabajo del equipo. Mientras que el instrumento de onda guiada seleccionado para este caso particular tiene un rango mucho más amplio y efectivo al momento de detectar la interfase ya que su principio consiste en medir diferencia de gravedades específicas y el fluido a pesar de tener emulsiones la señal enviada por el instrumento es mucho más efectiva, de esta forma se verifica que el tiempo de residencia se mantiene en el vessel y por ende los resultados de BSW en la salida de crudo son satisfactorios con 8% promedio.

#### IV. CONCLUSIONES

Para determinar el desempeño o eficiencia de un separador trifásico se lo puede hallar al analizar variables de su operación tales como BSW a la salida de crudo, caudal de agua, caudal de crudo, caudal de gas, inundación, presión, entre otros, es así como al evaluar el BSW en la descarga del equipo se verifica si separó o no el agua del crudo. En esta investigación se concluye que para medir la interfase el instrumento de boyas no ayuda en el proceso de separación cuando se trata de crudo emulsionado, mientras que si se opera con un instrumento de tecnología de onda guiada la eficiencia se incrementa súbitamente hasta llegar incluso a valores menores al 8% de BSW en la línea de descarga. Se puede acotar que el medidor de boya es muy eficiente para calcular el nivel total, es decir, ideal para ser instalado en la cámara de crudo.

R eferencias

1. Guilizzoni M, Baccini B, Sotgia G, Pietro L, Colombo M. Image-based analysis of intermittent three-phase flow. *Int Multiph Flow*. 2018.
2. Mouallem C. Perspectives for use of hydraulic fracturing in oil and gas production. *Min Min* [Internet]. 2014;67(4):373–8. Available from: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=56432577004%0AHow>
3. Antlinger H, Clara S, Beigelbeck R, Cerimovic S, Keplinger F, Jakoby B. An acoustic transmission sensor for the longitudinal viscosity of fluids. *Procedia Eng*. 2012;47:248–52.
4. Zhang G, Yao G, Li J, Wu H, Liu Z, Li D. A new experimental method for measuring the three-phase relative permeability of oil, gas, and water. *Pet Sci Eng* [Internet]. 2018;170:611–9. Available from: [www.elsevier.com/locate/petrol](http://www.elsevier.com/locate/petrol)
5. Chávez J. Diseño y simulación de separadores horizontal y vertical de tres fases [Internet]. Universidad de las Fuerzas Armadas; 2015. Available from: <https://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/10385/1/T-ESPE-048867.pdf>
6. Cadena G, Criollo O. Determinación de los parámetros óptimos de separación y tratamiento de petróleo crudo en el campo Oso del Bloque 7 en el oriente ecuatoriano. Escuela Politécnica Nacional; 2016.
7. Velásquez I, Pereira JC. Emulsiones de agua en crudo, Aspectos generales. *Ing UC* [Internet]. 2014;21(3):45–54. Available from: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=70732643007>
8. Cai Y, Chen D, Li N, Li H, He J, Lu J, et al. A smart membrane with antifouling capability and switchable oil wettability for oil/water emulsions separation. *J Membrane Sci* [Internet]. 2018. Available from: [www.elsevier.com/locate/memsci](http://www.elsevier.com/locate/memsci)
9. Rianza S, Cortés FB, Otalvaro J. Emulsions with heavy crude oil in presence of nanoparticles. *Boletín Ciencias de la Tierra* [Internet]. 2014;36:55–68. Available from: <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/rbct%0AEmulsions>
10. Kazys R, Mazeika L, Sliteris R, Raisutis R. Measurement of viscosity of highly viscous non-Newtonian fluids by means of ultrasonic guided waves. *Ultrasonics*. 2014;54(6):1714.
11. Arias V, Daniel C. Diseño e implementación del sistema SCADA para la visualización de niveles de tanques de diesel para el consumo de las turbinas de generación eléctrica de la refinería la libertad de EP Petroecuador [Internet]. 2013. Available from: <http://repositorio.espe.edu.ec/handle/21000/6876>
12. Martínez M. Diseño conceptual de separadores. Maracaibo; 2011. 274 p.
13. Naderipor I, Khorshidi J. The Experimental Study on Effects of Height and Hold up on performance of Vertical Gas-Liquid Separator using Amin Contactor Tower. *Cienc e Nat* [Internet]. 2015;37(6–1):93–103. Available from: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=467547682015%0AHow>

# EVALUACIÓN DEL SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA A LOS TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE COMBUSTIBLE

## Evaluation of the cathodic protection system to fuel storage tanks

<sup>2</sup>Carlos Medina\*, <sup>1</sup>Fernando Marcial, <sup>2,3</sup>Andrés Beltrán, <sup>2</sup>Marco Bravo, <sup>2</sup>Daniel Chuquín

<sup>1</sup>Terminal de Productos Limpios, Riobamba (Ecuador)

<sup>2</sup>Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Escuela de Ingeniería Química, Riobamba, Ecuador

<sup>3</sup>Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Grupo de Investigación para el Desarrollo Ambiental y Cambio Climático, Riobamba, Ecuador

\*carlos.medinas@epoch.edu.ec

### Resumen

Se evaluó el sistema de protección catódica aplicado en la base de los tanques de almacenamiento de combustible del terminal de productos limpios de la empresa pública EP PETROECUADOR, localizado en la ciudad de Riobamba, realizada durante los meses de enero y mayo de 2018. Así pues, se evaluó la efectividad del sistema por Corriente Impresa, midiendo el potencial electroquímico y la caída óhmica (IR), mediante la técnica de la interrupción de la corriente (IOP). El espesor de los tanques se midió por ultrasonido y el análisis físico-químico se realizó al suelo para conocer la humedad, índice de plasticidad y corrosividad. Se encontró que el suelo donde se encuentran apoyados los tanques (sobre losas de hormigón armado) es un terreno con una resistividad entre 10 916.15 y 14 363.36  $\Omega/\text{cm}$ , por lo que tiene una baja corrosividad. El SPC es efectivo ya que presente baja velocidad de corrosión 0.152 mm/año. Con la interrupción de corriente se determinó que el 53% de la base de los tanques de acero revestidas y protegidas catódicamente cumplen con los criterios de protección catódica del acero con polarización de +100 mV., establecido en la Norma NACE Estándar SP 0169-2013.

**Palabras clave:** Protección catódica, Corrosión, Potencial electroquímico, Resistividad, Polarización

### Abstract

The present research has evaluated the cathodic protection system applied to fuel storage tanks base at the Terminal de productos limpios of EP PETROECUADOR public company located in Riobamba. It was evaluated during January and May, 2018. Therefore, it studied the effectiveness of the CPS by printed current which calculates the electrochemical potential and the ohmic drop (IR) by the interruption current technique (ICT). The tanks thickness was rated by ultrasound. In order to know the humidity, plasticity index and corrosivity of the soil we did a physical-chemical analysis. It was founded that the soil where the tanks are supported on (reinforced concrete slabs) has a resistivity of 10 916.15 and 14 363.36  $\Omega/\text{cm}$ , which shows a low corrosivity. We concluded that the CPS is effective since it has a low corrosion rate of 0.152 mm per year. The ICT found that 53% of the base of steel coated and cathodically protected tanks fulfill the criteria of cathodic protection of steel polarization (+100 mV) that is established in the NACE Prescription Standard SP 0169-2013.

**Key words:** Cathodic protection, Corrosion, Electrochemical potential, Resistivity, Polarization

**Fecha de recepción:** 24-04-2019

**Fecha de aceptación:** 10-06-2019

## I. INTRODUCCIÓN

La corrosión es uno de los principales problemas de la industria, que ocasionan

grandes pérdidas económicas dentro del ámbito industrial y está dividido en tres zonas: la cubierta, las paredes y el fondo interior, que se presenta por la existencia de agua de capa o de formación (1). Destacando que la

industria petrolera no se encuentra exenta del fenómeno corrosivo, motivando así, que muchos investigadores realicen estudios para establecer lineamientos efectivos que permitan prevenirla (2). El 30% de fallas en los sistemas de producción y transporte de hidrocarburo, es por la pérdida de una pequeña porción de materiales de sus: tanques, tuberías, empaques, codos y cualquier otro tipo de material metálico que se encuentre en contacto directo con un medio agresivo que como consecuencia produce corrosión (3,4).

La corrosión trae consecuencias desastrosas en los tanques de almacenamiento y líneas industriales de transporte de petróleo (tuberías de gasoductos y oleoductos); las fallas por corrosión como picaduras y perforaciones, debidas al ataque corrosivo del suelo, provocan derrames, fuego o explosiones de los productos transportados y con ello, la contaminación ambiental y pérdidas económicas muy costosas. (5,6)

Las superficies metálicas que se encuentran en un medio corrosivo, actúan como pilas galvánicas. Los tanques de almacenamiento de combustibles cuentan con un SPC para minimizar la velocidad de corrosión del material metálico de construcción, mediante la alteración de su potencial electroquímico espontáneo, con respecto al medio electrolítico corrosivo en el cual se encuentra (7). El suelo que actúa como medio corrosivo, por su humedad, sales y materia orgánica en descomposición, es el electrolito más complejo al cual están expuestos los tanques o las tuberías. Este fenómeno está asociado a las variaciones de temperatura, pH, resistividad, potencial de corrosión, textura y porosidad. Lo que ha provocado una búsqueda extremadamente compleja para su protección intrínseca y el cumplimiento de normativas ambientales para evitar daños que puedan causar filtraciones de petróleo o derivados que contaminen el suelo o sus mantos (8,9).

Los métodos usados en la prevención de la corrosión en suelos pretenden interferir o detener el fenómeno de corrosión, siendo las formas más comunes: el tratamiento del medio ambiente; el aislamiento del metal del medioambiente (protección pasiva), el mejoramiento de la resistencia a la corrosión del material metálico y la protección catódica. Constituyéndose este último en el método más efectivo para el control de la corrosión de estructuras metálicas enterradas o sumergidas (10,11).

En la actualidad se han estudiado varias metodologías de predicción de la corrosión de tanques de almacenamien-

to o de oleoductos de cualquier tipo de subproductos de hidrocarburos, entre estas técnicas están: El mapeo de corriente utilizando un conjunto de electrodos múltiples electroquímicamente integrados, monitoreo de potencial de electrodo (7) aplicados para identificar cambios iniciales en la superficie del metal. Por otro lado están las técnicas de inspección de fugas de flujo magnético que pueden detectar y localizar defectos en la estructura (12). Así mismo están las medidas de potencial sin salida de corriente, con corriente conectada, el potencial con corriente desconectada y despolarizada(13), todas estas técnicas dependerán del material que contenga el tanque o las tuberías y además el ambiente al cual están expuestos.

En el terminal de Productos Limpios Riobamba se evaluó la efectividad del SPC por Corriente Impresa (ICCP), técnica electroquímica más utilizada en los últimos 50 años. Aplicada sobre la base de siete tanques metálicos de acero al carbono (SA36) utilizados para el almacenamiento de combustibles: Gasolina Extra, Gasolina Súper, Diésel Premium e Hidrocarburo Residual (Slop). Estos se encuentran apoyados sobre losas de hormigón, bajo los criterios estandarizados de la Protección Catódica del Acero (14).

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### Localización de los sitios del ensayo y caracterización del suelo

Los siete tanques de almacenamiento de 76 600 barriles de combustible (Gasolina Extra, Gasolina Súper y Diésel Premium), del terminal de productos limpios de la filial EP PETROECUADOR, objeto de este estudio, están localizados en la zona centro del Ecuador, provincia de Chimborazo, Cantón Riobamba, en latitud 1°38'37.26"S y longitud 78°45'32.59"O, aproximadamente a 15Km de la Reserva del Nevado Chimborazo; lugar desde donde se distribuye

el combustible en tanqueros y un poliducto de 6" de diámetro y una longitud de 49,64 km al terminal de Ambato.

Se realizaron excavaciones en el suelo a un metro de profundidad junto a los tanques de diésel, tanques de gasolina y un tanque de Slop, para la toma de muestras que fueron caracterizadas mediante análisis de agresividad corrosiva determinando características de: granulometría, límites de plasticidad, contenido de humedad y resistividad (5, 16) Los ensayos granulométricos fueron realizados por tamizado, la plasticidad por el método de Casagrande y límite plástico y la humedad por el método tradicional de secado al horno y expresada en porcentaje. Estos análisis se desarrollaron en el Laboratorio de Control de Calidad de Materiales de la Universidad Nacional de Chimborazo bajo las normas estandarizadas nacionales (INEN) e internacionales (ASTM D y AASHTO).

La resistividad fue determinada mediante el método de Wenner de 4 electrodos, según ASTM G 57-2012 (17). Las barras metálicas de 0,64 cm de diámetro y de 30 cm de longitud, que funcionaron como electrodos, fueron enterrados a una profundidad de 15 cm y a una distancia equidistante de 1 metro. El voltaje enviado entre los electrodos externos, generaron un flujo de corriente, en tanto que las caídas de voltaje entre los electrodos internos fueron medidas con un resistivímetro, marca: PASI Modelo: 16GN., previo su cálculo mediante la ecuación propuesta por Wenner:  $\rho(\Omega \cdot \text{cm}) = 2 \cdot \pi \cdot a \cdot R$ . Dónde:  $\rho$  = Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ );  $a$  = Separación entre los electrodos (cm);  $R$  = Resistencia ( $\Omega$ ).

### Determinación de Espesores mediante Inspección por Ultrasonido

Para la evaluación de los posibles defectos de los tanques de almacenamiento de combustible se utilizó el medidor de espesores ultrasónico portátil DMS Go,

realizando un barrido del 60% del área total del tanque. Los resultados fueron comparados con los espesores de otras inspecciones, los espesores nominales de construcción y espesores mínimos requeridos por la norma de construcción. Con estos datos se pudo determinar la velocidad de corrosión, relacionando el espesor medido en la última inspección con respecto a los espesores determinados en las mediciones anteriores o a su vez con los valores que tenían en la construcción del tanque, dividido por el tiempo de operación (Ecuación 1) y la vida útil estimada del tanque (ecuación 2) (18,19).

$$V_c = \frac{E_o - E_m}{T} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:  $V_c$  = velocidad de corrosión en mm/año,  $E_o$  = espesor de la plancha original o el espesor medido en la inspección anterior,  $E_m$  = espesor de plancha medido en mm en la inspección final y  $T$  = tiempo de servicio en el lapso considerado, medido en años.

$$V_u = \frac{E_m - E_{\min}}{V_c} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:  $V_u$  = vida útil estimada,  $E_m$  = espesor de plancha medido en mm en la inspección final,  $E_{\min}$  = espesor mínimo, en mm, requerido según la norma de construcción utilizada.

### Potencial Electroquímico

El potencial electroquímico fue medido en el fondo de los tanques de combustible con un Multímetro Digital Fluke 28 II Interruptor de Corriente Sincronizable ICS 100 GPSA, fundamentado en el procedimiento de formación de polarización por el cual se mide el potencial de corrosión entre la estructura, el electrolito y su polaridad con respecto al electrodo de referencia entre el potencial "apagado" y el potencial de corrosión "resultando la cantidad de formación de polarización"(20).

### Evaluación de rectificadores

Las pruebas de alcance de potenciales eléctricos de los rectificadores se realizaron con el sistema de interrupción de la corriente, potencial – off (IOP: "Instant off Potential") de ON/OFF que consistió en apagar un rectificador y medir el potencial de media celda de la estructura de acero inmediatamente después de que la corriente de protección (iCP) se interrumpiese. Para luego determinar el potencial polarizado en ciertos puntos seleccionados de cada rectificador complementándolo con mediciones de Fuerza Electromotriz (FEM), para así conocer si los ánodos de sacrificio empleados en el sistema tienen aún capacidad operativa.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Caracterización del Suelo

En base a los análisis de granulometría, el suelo de la Zona de Tanques de Almacenamiento de Combustibles se clasificó como del tipo Árido Fino con un contenido de grava del 10% y un 90% de arena (Graf.1).

Además, mediante el cálculo del límite del líquido y plástico (Tabla 1-2), se determinó el índice de plasticidad (12.52%) y así, se pudo afirmar que el suelo caracterizado es un material No Plástico (NP) (21).

| LÍMITE LÍQUIDO |         |                  |                                 |                               |           |                    |
|----------------|---------|------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------|--------------------|
| N° de golpes   | Cápsula | Peso cápsula (g) | Peso cápsula + suelo húmedo (g) | Peso cápsula + suelo seco (g) | % Humedad | Promedio % Humedad |
| 38             | M2      | 16.00            | 33.10                           | 30.20                         | 20.42     | 28.27              |
|                | B4      | 18.30            | 33.00                           | 29.10                         | 36.11     |                    |
| 26             | G3      | 18.40            | 28.10                           | 25.80                         | 31.08     | 30.85              |
|                | 5h      | 18.40            | 31.20                           | 28.20                         | 30.61     |                    |
| 16             | D3      | 18.40            | 36.40                           | 31.80                         | 34.33     | 33.96              |
|                | C8      | 18.30            | 35.00                           | 30.80                         | 33.60     |                    |
| 5              | A4      | 17.20            | 31.70                           | 27.60                         | 39.42     | 38.26              |

Tabla 1: Límite Líquido.

| LÍMITE PLÁSTICO |                  |                                 |                               |           |                    |
|-----------------|------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------|--------------------|
| Cápsula         | Peso cápsula (g) | Peso cápsula + suelo húmedo (g) | Peso cápsula + suelo seco (g) | % Humedad | Promedio % Humedad |
| M2              | 18.00            | 19.00                           | 18.80                         | 25.00     | 34.72              |
| B3              | 17.50            | 18.80                           | 18.40                         | 44.44     |                    |

Tabla 2: Límite Plástico

La resistividad del suelo, indicada en la tabla 3, tuvo un valor promedio de 12 500  $\Omega/\text{cm}$ . Por lo tanto, se puede decir que este suelo es poco corrosivo (17).

Sin embargo, se encuentra dentro de los límites del grado de corrosividad en función de la resistividad del suelo, entonces se justifica que debe mantenerse la Protección Catódica. Además, la muestra del suelo presento un 23,09% de humedad promedio.

| Zona                                 | Inten-sidad (A) | Vol-taje (V) | Resistividad<br>$\bar{A} = 2\pi a \frac{V}{I}$ ( $\Omega\text{-cm}$ ) |                    |
|--------------------------------------|-----------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1 Tanques de Gasolina (Extra, Súper) | 0.05            | 0.57         | 10 916.15                                                             | Muy poco corrosivo |
| 2 Tanques de Diésel                  | 0.07            | 0.93         | 12 721.83                                                             | Muy poco corrosivo |
| 3 Tanque Slop                        | 0.02            | 0.30         | 14 363.36                                                             | Muy poco corrosivo |

Tabla 2: Resistividad del Suelo del Terminal de Productos Limpios Riobamba

#### Inspección Ultrasónica mediante Medición de Espesores

La medición de espesores en el fondo de los tanques se realizó con la finalidad de conocer el estado actual de los mismos, calculando la velocidad de corrosión y a la vez redecir la vida útil de los tanques.

Con los datos de espesores tomados (Tabla 4), se puede observar que los Tanques de almacenamiento presentan una velocidad de corrosión promedio de aproximadamente 0.152 mm/año.

Este valor es superior al establecido en el criterio de la Norma API 653 correspondiente a 0.025 mm/año, por tal motivo, es aconsejable que la próxima inspección de espesores se la ejecute en un periodo no mayor a 2 años.

Por otro lado, el valor promedio de vida útil estimada de los tanques es de 17.13 años, mismo que se aproxima al valor estimado por el proyecto (20 años), garantizando de esta manera el abastecimiento de la demanda de productos limpios o derivados del petróleo hasta el año 2030.

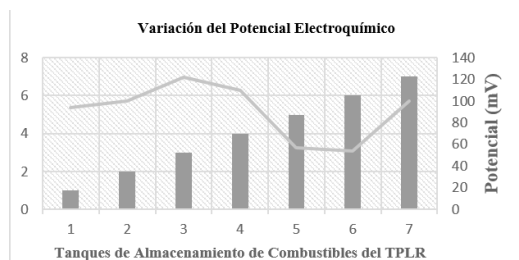
| ANÁLISIS DE ESPESORES y CAMBIO DE POLARIZACIÓN |              |            |           |                                            |
|------------------------------------------------|--------------|------------|-----------|--------------------------------------------|
| TANQUE                                         | Vc* (mm/año) | Vu* (años) | PSA* (mV) | Criterios de Protección Catódica del Acero |
| 01 Gasolina Extra                              | 0.099        | 20.8       | 94        | No cumple                                  |
| 02 Gasolina Extra                              | 0.13         | 16.8       | 100       | Cumple                                     |
| 03 Gasolina Súper                              | 0.181        | 13.7       | 122       | Cumple                                     |
| 04 Gasolina Súper                              | 0.178        | 18.6       | 110       | Cumple                                     |
| 05 Diésel                                      | 0.122        | 18.3       | 57        | No cumple                                  |
| 06 Diésel                                      | 0.163        | 16.2       | 54        | No cumple                                  |
| 07 Slop                                        | 0.19         | 15.5       | 100       | Cumple                                     |

**Tabla 4:** Resumen de cálculos realizados en los tanques.

\* Velocidad de Corrosión = Vc; Vida Útil Estimada = Vu; Cambio de Polarización = PSA.

### Protección catódica de la base de los tanques de acero para almacenamiento de combustibles

El Gráfico 1 muestra el principio de la protección catódica mediante un diagrama termodinámico potencial-pH. Basados en el criterio del cambio en la polarización de  $\pm 100$  mV y en función del electrodo de referencia Cu/CuSO<sub>4</sub>. Se puede afirmar que todos los tanques se encuentran protegidos contra la corrosión, ya que los potenciales OFF alcanzados satisfacen las condiciones de inmunidad; a excepción de los Tanques ATNK – 04 00 05 y ATNK – 04 00 06 utilizados para el almacenamiento de Diésel cuyos potenciales OFF medidos fueron de 0.47 y 0.49 V respectivamente. Sin embargo, este problema se lo puede solucionar aumentando la salida de corriente de protección de los rectificadores que interfieren en dichas estructuras. De 40 A, se puede incrementar hasta cerca de tres veces (90 A) la corriente de protección inicial aplicada, obteniéndose de esta manera una mejor respuesta en los resultados y los potenciales anómalos registrados.



**Gráfico 1.** Variación del Potencial Electroquímico de 7 tanques respecto al Criterio de Protección Catódica del Acero  $\pm 100$  mV (Cambio de Polarización).

### Evaluación de rectificadores

Para la evaluación de los rectificadores se realizaron mediciones de fuerza electro motriz (FEM) que permitieron reconocer la capacidad operativa de los ánodos de sacrificio. La FEM promedio dio un valor aproximado de 1685 mV (Tabla 5), demostrando que los ánodos seleccionados para la protección catódica de los tanques tiene excelente resistencia a la acidez y un elevado drenaje de corriente con una baja tasa de consumo en comparación con los sistemas tradicionales.

| TANQUE            | FEM (mV)    |
|-------------------|-------------|
| 01 Gasolina Extra | 1871        |
| 02 Gasolina Extra | 1970        |
| 03 Gasolina Súper | 1860        |
| 04 Gasolina Súper | 1805        |
| 05 Diésel         | 1200        |
| 06 Diésel         | 1324        |
| 07 Slop           | 1765        |
| <b>MEDIA</b>      | <b>1685</b> |

**Tabla 2:** Resistividad del Suelo del Terminal de Productos Limpios Riobamba

## IV. CONCLUSIONES

La evaluación del sistema de protección catódica por corriente impresa en los tanques de almacenamiento de combustibles del Terminal de Productos Limpios de Riobamba, mediante la técnica de interrupción de la corriente determina que la mayoría de los tanques cumplen con el criterio de polarización de  $\pm 100$  mV, a excepción de los tanques de Diésel cuyo potencial promedio es 56 mV aproximadamente. Sin embargo, teniendo en consideración dicha excepción se puede concluir que el SPC es efectivo en la mayoría de los tanques. Para ello, se realizó un diagnóstico del estado actual de los tanques, midiendo el espesor en el fondo de dichas estructuras por

inspección ultrasónica. Con una velocidad de corrosión (0.152 mm/año) y el tiempo de vida útil (17.3 años) muy cerca de la norma. Mediante análisis físico-químico, se supo que el suelo presenta un índice de agresividad relativamente bajo (Resistividad promedio de 12 500  $\Omega$ /cm) conociendo que es un suelo árido fino con una humedad de 23,09% y un índice de plasticidad de 12,52%. Sin embargo, este problema se solucionó aumentando la

salida de corriente de protección (ICP) de los rectificadores/transformadores (R/T) que interfieren en dichas estructuras. De 40 A, se incrementó hasta 90 A la corriente de protección inicial aplicada, obteniéndose de esta manera una mejor respuesta en los resultados y los potenciales anómalos registrados.

## Referencias

1. Adames Montero Y, Casas Vázquez M, Harriett J, Rizo Alvarez I. Soluciones alternativas para la protección interior de tanques. *Rev CENIC Ciencias Químicas*. 2010;41:1–11.
2. Sowards JW, Mansfield E. Corrosion of copper and steel alloys in a simulated underground storage-tank sump environment containing acid-producing bacteria. *Corros Sci*. 2014;87:460–71.
3. Armendáriz-Puente L-MA-PM-H, Orozco-Ramos J-M. Efecto de microorganismos en la corrosión de acero SAE 1080. *Perfiles*. 2017;1(17):25–31.
4. Melgarejo CA. Study of the Corrosion Rate of an AISI-SAE 1020 Steel in a System Brine-oil-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S by Using a Rotating Cylinder Electrode (ECR) and a Loop. *Sci Tech*. 2007;Año XIII:151–6.
5. Baboian R, Scully JR, Dean SWJ. Corrosion Tests and Standards. *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. 2005.
6. ASTM. Standard Guide for Calculating and Reporting Measures of Precision Using Data from Interlaboratory Wear or Erosion Tests. *Astm*. 2015.
7. Wang K, Varela FB, Tan MY. The effect of electrode surface area on corrosion initiation monitoring of X65 steel in soil. *Corros Sci* [Internet]. 2019;152(February):218–25. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.019>
8. Bu Y, Chen Z, Ao J, Hou J, Sun M. Study of the photoelectrochemical cathodic protection mechanism for steel based on the SrTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite. *J Alloys Compd*. 2018;731:1214–24.
9. Lei J, Shao Q, Wang X, Wei Q, Yang L, Li H, et al. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite films for photocathodic protection of 304 stainless steel under visible light. *Mater Res Bull* [Internet]. 2017;95:253–60. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.07.048>
10. Samboni N, Carvajal E, Escobar JC. Revisión de parámetros físicoquímicos como indicadores de calidad y contaminación del agua. *Ing e Investig*. 2007;27(3):172–81.
11. Torres Hernández JR, Del Angel Meraz EA. Evaluación de un sistema de protección catódica de un gasoducto enterrado. *Rev Latinoam Metal y Mater*. 2017;37(1):19–26.
12. Law DW, Nicholls P, Christodoulou C. Residual protection of steel following suspension of Impressed Current Cathodic Protection system on a wharf structure. *Constr Build Mater* [Internet]. 2019;210:48–55. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.135>
13. Bahadori A. Monitoring Cathodic Protection Systems. *Cathodic Corrosion Protection Systems*. 2014. p. 203–51.
14. Dobruchowska E, Gilewicz A, Warcholinski B, Libralesso L, Batory D, Szparaga L, et al. Al-Mn based coatings deposited by cathodic arc evaporation for corrosion protection of AISI 4140 alloy steel. *Surf Coatings Technol* [Internet]. 2019;362(November 2018):345–54. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.014>
15. Koefoed O. The direct interpretation of resistivity observations made with a wenner electrode configuration. *Geophys Prospect*. 1966.
16. Li Q, Zeng D, An M. Elevating the photo-generated cathodic protection of corrosion product

- layers on electrogalvanized steel through nano-electrodeposition. Chem Phys Lett [Internet]. 2019;722(November 2018):1–5. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.02.030>
17. Method ST. Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method. Current. 2001.
  18. Meas Y. Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión. [Internet]. 2003. Disponible en: <http://depa.pquim.unam.mx>
  19. Criado M, Fajardo S, Valdez B, Bastidas JM. Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad. In: Corrosión y preservación de la infraestructura industrial. 2013.
  20. NACE Standard TM. Measurement Techniques Related to Criteria for Cathodic Protection of Underground Storage Tank Systems. 2012. p. 1–29.
  21. Haigh S. Consistency of the casagrande liquid limit test. Geotech Test J. 2016.

## DESARROLLO DE UNA FORMULACIÓN PARA LA CURTICIÓN DE PIEL CAPRINA CON ÁCIDO HÚMICO Y TARA

### Development of a formulation for the tanning of goat skin with humic acid and tare

Diego Barzallo Granizo, Mabel Parada Rivera\*, Cesar Puente Guijarro, Cumandá Carrera Beltrán, Juan Ramos Flores

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias/Carrera de Ingeniería Química, Facultad de Mecánica/Carrera de Ingeniería Automotriz, Riobamba-Ecuador.

\*mparada@esPOCH.edu.ec

#### Resumen

Este proyecto de investigación tuvo como finalidad determinar la apropiada dosificación de ácido húmico y *Caesalpinia spinosa* (tara), para el proceso de curtido de pieles caprinas, en función de la calidad del cuero obtenido, como alternativa al uso de sales de cromo y su impacto ambiental. Se establecieron 16 unidades experimentales, consistentes de pieles caprinas frescas, mismas que en la Planta Industrial "EL AL-CE" ubicada en el cantón Guano, fueron sometidas al proceso de curtido utilizando diferentes concentraciones de ácido húmico (0, 5, 10 y 20%) y una cantidad fija de tara (15%) como agentes curtientes. Una vez finalizado el proceso se evaluó la calidad de las pieles obtenidas, a través de pruebas físico-mecánicas, sensoriales y químicas. Finalmente, se aplicó un Diseño Experimental Completamente al Azar Simple, de 4 tratamientos con 4 réplicas cada uno utilizando un paquete estadístico. Los mejores resultados del tratamiento estadístico en las pruebas físico-mecánicas: resistencia a la tensión (2973.80 N/cm<sup>2</sup>), porcentaje de elongación (62.50%) y lastometría (7.89 mm) se reportaron al curtir con 10% de ácido húmico y 15 % de tara. De la valoración sensorial se obtuvo excelentes resultados de llenura al curtir con 20% de ácido húmico, mientras que en blandura y soltura de flor al curtir con 10% de ácido húmico y 15% de tara, generó los mejores resultados. De la valoración química se obtuvo muy buenos resultados en todos los tratamientos investigados. En conclusión, los resultados evidencian la viabilidad de curtir las pieles caprinas con 10 % de ácido húmico en combinación con 15% de tara, obteniendo de esta forma cueros curtidos sin cromo, que cumplen los requerimientos de mercados europeos, para su exportación industrial.

**Palabras clave:** curtición, ácido húmico, tara (*caesalpinia spinosa*), calidad del cuero.

#### Abstract

The purpose of this research project was to determine the appropriate dosage of humic acid and *Caesalpinia spinosa* (tare), for the goat skin tanning process, depending on the quality of the leather obtained, as an alternative to the use of chromium salts and their impact environmental. The experimental units used in the present investigation were 16 fresh goat skins, which were subjected to the tanning process using different concentrations of humic acid (0, 5, 10 and 20 %) and a fixed percentage of tare (15%) in the "EL AL-CE" Industrial Plant located in Guano. Once the process was finished, the quality of the skins obtained was evaluated through physical-mechanical, sensory and chemical tests. Finally, a Simple Randomized Experimental Design was applied, of 4 treatments with 4 replicates each using a statistical package. The best results of the statistical treatment in physical-mechanical tests: tensile strength (2973.80 N / cm<sup>2</sup>), elongation percentage (62.50%) and lastometry (7.89 mm) were reported when tanning with 10% humic acid and 15% tare. From the sensory rating, excellent results were obtained in tanning with 20% humic acid, while in softness and flower looseness of the tanning with 10% humic acid and 15% tare, it generated the best results. Chemical evaluation obtained very good results in all investigated treatments. In conclusion, the results show the feasibility of tanning with 10% humic acid in combination with

15% tare, obtaining tanned leathers without chrome meeting the characteristics required by the European markets for its export industrial.

**Key words:** curtition, humic acid, tare (*caesalpinia spinosa*), leather quality

**Fecha de recepción:** 20-02-2019

**Fecha de aceptación:** 07-07-2019

## I. INTRODUCCIÓN

En el Ecuador, el proceso de curtido se realiza con sales de cromo (1). Las modernas técnicas de curtición no han podido ser aplicadas en el país por falta de socialización, recursos económicos para el tratamiento de efluentes industriales y conciencia ambiental del sector de la curtiembre (2).

El curtido de pieles utilizando sales de cromo genera un alto impacto ambiental sobre todo por el volumen de agua utilizada en el proceso, su alta carga contaminante y cuando estas aguas residuales industriales son descargadas sin tratamiento alguno hacia cuerpos receptores. Según la ASTDR (2010), el cromo (VI) es clasificado como cancerígeno tipo A, es decir hay suficiente evidencia científica de que causa cáncer en humanos vía inhalatoria.

El cromo por sus propiedades únicas ha sido utilizado rápidamente para muchos propósitos, primero como fijador y oxidante en la industria del teñido, luego en la industria del cuero, posteriormente en la industria metalúrgica por sus propiedades de aleación con hierro y más recientemente en la industria del recubrimiento metálico (3).

El cromo está presente en el ambiente en varios estados de oxidación, pero los estados más estables son +2 y +3 y es propenso a cambiar su valencia a +6, tanto en el medio ambiente como dentro de las células, generando alto riesgo de contaminación biótica (4).

Por esta razón, es fundamental buscar

alternativas que reemplacen el uso de cromo como agente curtiente, así el impacto negativo generado por el sector industrial de la curtiembre en el país, será reducido, además, las pieles curtidas se podrán comercializar en mercados europeos, mejorando así la rentabilidad de éste sector industrial.

Los diferentes agentes curtientes utilizados para la curtición de piel deben ser por lo menos bifuncionales, sin embargo, la mayoría son polifuncionales con la finalidad que el agente curtiente utilizado reaccione con las fibras de colágeno al mismo instante.

Por esta razón se ha propuesto utilizar ácido húmico y tara como agentes curtientes debido a que en su estructura tiene grupos polifuncionales que permite que reaccione este ácido con las fibras de colágeno de la piel esperando obtener el efecto curtiente deseado para transformar la piel en cuero terminado de buena calidad y apta para su comercialización (5).

Los ácidos húmicos son utilizados primordialmente en el suelo como fertilizante ya que actúan directamente sobre la nutrición de las plantas, sin embargo, se encuentran presentes en diversas fuentes por lo tanto entre mayor proporción contenga de ácido húmico independiente de su origen y tipo de extracción será muy primordial para su utilización en la curtiembre (6).

En el Ecuador la tara se la conoce como guarango y crece como planta silvestre y nativa en diferentes provincias de la sierra, además en su estado natural contiene un porcentaje de taninos aproximadamente entre 35 y 55 %, sin embargo, al extraerlo de las vainas de la tara su porcentaje es del 72-75%, de esta forma los taninos forman complejos con las fibras de colágeno de la piel obteniéndose de esta manera una estabilización del colágeno formando una cantidad suficiente de enlaces para su transformación en cuero terminado (7).

Por lo tanto, *Caesalpinia spinosa* (tara) mezclado con otros extractos vegetales como el ácido húmico mejorarían la curtición de pieles obteniéndose un cuero de

calidad debido a que la tara en polvo, brinda excelentes resultados en llenado y morbidez con una flor lisa en los cueros caprinos terminados, destinadas a la fabricación de productos de marroquinería de buena calidad (7).

Además, se puede probar el ácido húmico en otras etapas de la transformación de las pieles (recurtido, tinturado) que sean relacionadas a mejorar la calidad de la piel, logrando así incluir el ácido húmico como un producto en la etapa productiva (8).

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

Toda la fase experimental de la presente investigación fue realizada en la Planta Industrial “EL AL-CE”, localizada en el cantón Guano.

La Tabla 1 muestra el diseño experimental propuesto para la investigación, en donde se codifican los tratamientos a ser evaluados, la cantidad de reactivos involucrados, el número de réplicas por tratamiento y el tamaño de la unidad experimental.

| Reactivos para la curtición (%) |        | Código | Repetición | T.U.E | Total de pieles |
|---------------------------------|--------|--------|------------|-------|-----------------|
| % Acido húmico                  | % Tara |        |            |       |                 |
| 0                               | 15     | T0     | 4          | 1     | 4               |
| 5                               | 15     | T1     | 4          | 1     | 4               |
| 10                              | 15     | T2     | 4          | 1     | 4               |
| 20                              | 15     | T3     | 4          | 1     | 4               |
| Total de pieles                 |        |        |            |       | 16              |

**Tabla 1:** Diseño Experimental a investigar  
T.U.E: Tamaño de la unidad experimental  
**Realizado por:** Autores, 2018

### A. Técnica de recolección de datos

Para la recolección de datos se utilizó bitácoras de investigación, donde se registraron las técnicas empleadas para cada etapa productiva, además de los errores observados en cada proceso y los valores de los parámetros de control en cada etapa de la línea de producción.

Una vez obtenidos los cueros terminados resultantes del diseño experimental, se realizó el control de calidad a través de análisis físico mecánicos, sensoriales y químicos, finalmente, los datos fueron recolectados en hojas de Excel para su posterior tratamiento estadístico.

Para la interpretación de los resultados se utilizó un Di-

seño Experimental Completamente al Azar Simple en donde se evaluó la interacción que tienen diferentes niveles de ácido húmico (0, 5,10, 20 %) en combinación con tara (15%) y la calidad final del producto.

El modelo estadístico utilizado para el diseño es el siguiente:

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \epsilon_{ij}$$

Donde:

$Y_{ij}$  = Valor del parámetro en determinación

$\mu$  = Efecto de la media por observación

$\alpha_i$  = Efecto de los tratamientos (0,5,10, 20% de ácido húmico)

$\epsilon_{ij}$  = Efecto del error experimental

Los análisis estadísticos aplicados fueron los siguientes:

- Análisis de varianza (ADEVA) para establecer las diferencias en las variables de los ensayos físicos y químicos.

- Separación de medias por Tukey con  $p < 0.05$

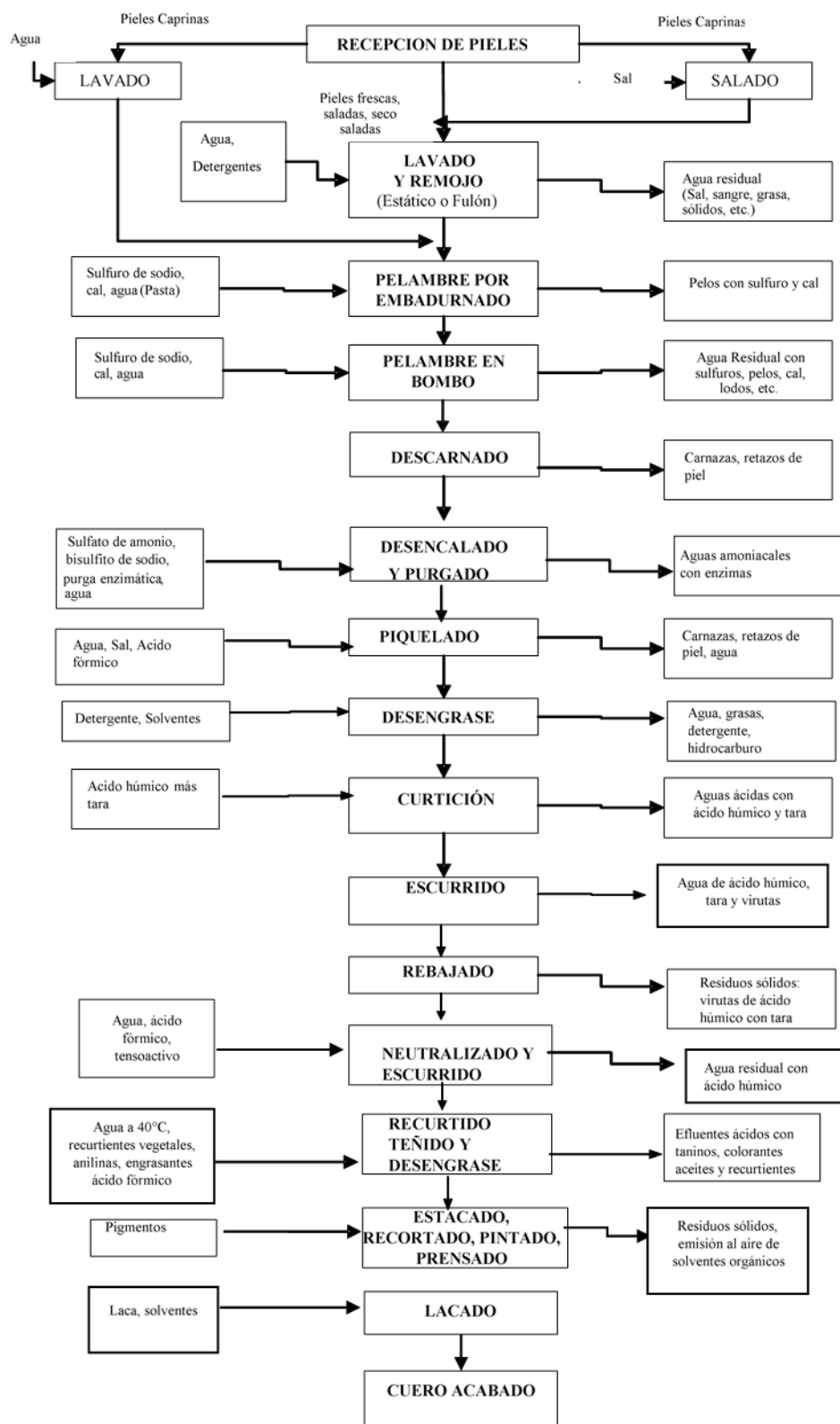
- Prueba de Kruskal- Wallis para las variables sensoriales.

- Regresión y determinación, para variables que reporten significancia

### B. Descripción del proceso productivo

El proceso de producción de cuero caprino consta de tres etapas: ribera, curtido y acabado (9).

La Figura 1, muestra el proceso de producción de pieles caprinas, utilizando en la etapa de curtido una combinación de diferentes niveles de ácido húmico y un porcentaje fijo de tara.



**Figura 1:** Diagrama de flujo con entradas y salidas del proceso de producción de pieles caprinas, (2018).  
**Realizado por:** Autores, 2018

A continuación, se describe cada una de las etapas del proceso de producción de cuero caprino terminado:

- **Remojo:** primero se registró el peso de

las pieles caprinas frescas y en función de este peso, colocar en el bombo de remojo, las cantidades respectivas de las sustancias químicas, que fueron 300% de agua a temperatura ambiente y 0.5 % de tensoactivo, luego se colocaron las pieles caprinas previamente pesadas y se dejó

girar el bombo durante 15 min para homogeneizar el baño. Posteriormente, dejó reposar el remojo durante 12 horas, para que el tensoactivo ayude a que el agua penetre en la piel; terminado este periodo se escurrió el agua de remojo.

• **Pelambre y calero:** se registró el nuevo peso de las pieles caprinas remojadas y en relación a este peso, se preparó en un recipiente la pasta de pelambre con 5% de agua a 40°C, 1% de cal y 1.5% de NaS<sub>2</sub>, misma que fue aplicada homogéneamente a las pieles en el lado de la carne y se dejó reposar durante 12 horas. Seguidamente, utilizando un cuchillo sin filo, se retiró el pelo de forma manual. Posteriormente, se pesó las pieles sin pelo y se preparó un baño con 100% de agua a temperatura ambiente, 3% de cal y 1 % de NaS<sub>2</sub>, y se dejó girar el bombo a 4-8 rpm, durante 4 horas, con un reposo de 20 horas y finalmente se eliminó el baño. Después de esta operación y utilizando una cuchilla se procedió al descarnado manual, para eliminar la carnaza y grasa que se encuentra adheridas a la dermis de la piel.

• **Desencalado y rendido:** una vez descarnadas las pieles se registró el nuevo peso y en función de éste se preparó un baño con 150 % de agua a 30°C y 2 % de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(-SO<sub>4</sub>), haciendo girar el bombo durante 60 min, posteriormente se añadió 0.5% de Na<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>) y se giró el bombo nuevamente por 30 min adicionales; pasado este tiempo se colocó 0.5% de producto rindente y se rodó el bombo durante 90 min; después se realizó la prueba de la fenoltaleína aplicando 3 gotas a un corte de la piel en proceso, si da previamente realizada que debe dar incoloro se verifica que no existe presencia de cal en la piel (pH = 8- 8.5). Finalmente, se escurrió el baño y se lavó 2 veces más las pieles, con 150% de agua, agitando el bombo durante 20 min por lavado.

• **Piquelado:** en el bombo se preparó un baño con el 60% de agua a temperatura ambiente y 7 % de sal, y se colocaron las pieles desencaladas, dejando girar por 10 min; posteriormente se adicionó 1% de ácido fórmico diluido 10 veces su peso (1/10), se controló el pH del baño que debe estar entre 4,5 a 5, se giró el bombo durante 90 min. y se procede a escurrir el baño.

• **Desengrase:** en el bombo se preparó un baño con 100% de agua a 30 °C, 2% de tensoactivo y 3 % de diesel, se colocaron las pieles y se giró el bombo a 8 rpm durante 60 min, y se escurrió el baño. Se preparó un segundo baño con 100% de agua y 1% de detergente, se giró el bombo

por 40 min; posteriormente se escurrió nuevamente el baño y finalmente se lavó las pieles con 200% de agua a temperatura ambiente, haciendo girar el bombo durante 20 min y luego se escurrió este último baño.

• **Curtido:** las pieles fueron sometidas a 4 tratamientos de curtido (T0, T1, T2 y T3), con varias cantidades de ácido húmico (0, 5, 10 y 20%) y una cantidad fija de tara (15%) El ácido húmico sólido, correspondiente a cada tratamiento, primero fue disuelto a 25 g/l y dependiendo la cantidad a utilizar en el proceso en función al peso de las pieles de cabra , se calcula la cantidad en litros que ingresará al bombo , esta cantidad se dividió en tres porciones, girando el bombo una hora por porción; luego se añadió 7 % de sal común y se giró el bombo durante 15 min., para posteriormente añadir 1.4 % de ácido fórmico (diluido 1/10) y girar el bombo durante 2 horas; pasado este tiempo se añadió el 15 % de tara dividido en tres porciones durante 3 horas con la finalidad de que el efecto curtiente en el colágeno sea óptimo (6). Una vez terminado el proceso se comprobó el pH (5.0-5.5) y el atravesado. Finalmente se descargó las pieles y se dejó reposando durante 48 horas para concluir con el proceso de raspado a 1.0 mm.

• **Neutralizado y recurtido:** las pieles raspadas a un calibre estándar se neutralizaron con un baño de 200% de agua a temperatura ambiente más el 0,2% de tensoactivo y 0,2 de ácido fórmico dejando rodar el bombo por 15 min; después se escurrió y se lavó las pieles caprinas. Posteriormente se preparó otro baño con 200% de agua a temperatura ambiente con 2 % de ácido húmico y se rodó durante 30 min, después se añadió 2% de rellente de faldas dejando rodar el bombo por 30 min; pasado este tiempo se añadió 3% de tara y se giró el bombo durante 60 min y se escurrió. Finalmente se preparó un baño con 200% de agua

a temperatura ambiente con 1% de formiato de sodio dejando rodar el bombo durante 30 min, después se añadió 1% de bicarbonato de amonio y se giró por 60 min con un reposo de 12 horas.

• **Tintura y engrase:** se preparó un baño con 100% de agua a temperatura de 40°C con 2% de rellenante de faldas y se giró durante 30 min, después se añadió 2% de anilina negra de penetración dejando rodar el bombo por 30 min, pasado este tiempo se añadió 100% de agua a temperatura de 40°C con 2% de dispersante y se rodó por 30 min; posteriormente se añadió 6% de Synthol FL327 y Synthol YY 707 dejando girar el bombo durante 90 min, después de este periodo se añadió 1% de anilina negra de fijación y se giró por 30 min; después se añadió 1% de mimosa y castaño rodando el bombo por una hora. Finalmente se añadió 2 % de ácido fórmico dejando girar el bombo durante una hora, luego se comprobó el pH final, se lavó las pieles terminadas y se percho durante 24 horas.

• **Ablandado y estacado:** los cueros tinturados y engrasados se sometieron a un proceso de secado al ambiente (14-15% de humedad) dando un cuero duro y compacto; posteriormente se acondicionó a los cueros con agua para llevarlo a la abatanadora y ablandar el cuero, luego se estacaron es decir se estiró al cuero poco a poco sobre un tablero y se pinzó hasta que el centro del cuero tenga una base de tambor.

• **Acabado del cuero:** Una vez concluido el proceso anterior se realizó el cortado de las partes irregulares de los cueros y se pintó mediante brocha con la finalidad de mejorar su color. Posteriormente se prensó a los cueros caprinos terminados para obtener un grano de flor estándar que depende del tipo de artículo que se va a fabricar; finalmente se realizó el lacado de los cueros dotándoles de brillo y mejorando la parte superficial de la flor

(8). Los cueros caprinos acabados se sometieron a los diferentes análisis propuestos en la investigación y a su utilización en la fabricación de artículos de marroquinería.

### III. RESULTADOS

Para la interpretación de resultados, se dividió la investigación en 4 etapas:

- Etapa 1: Determinación del porcentaje de fijación del ácido húmico en la piel caprina, mediante el uso de balance de materia en la etapa de curtido.
- Etapa 2: Determinación de las propiedades físico-mecánicas del cuero.
- Etapa 3: Determinación de las propiedades sensoriales del cuero.
- Etapa 4: Determinación de las propiedades químicas del cuero.

#### A. Determinación del porcentaje de fijación de ácido húmico en la piel curtida.

La Tabla 2 ilustra el balance de masa del ácido húmico y porcentaje de fijación de ácido húmico en las pieles caprinas, para cada uno de los tratamientos investigados.

| Tratamiento | pH inicial | pH final | Entrada de ácido húmico (kg) | Salida de ácido húmico en el agua (kg) | Ácido húmico consumido (kg) | % de Fijación de ácido húmico |
|-------------|------------|----------|------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| T1          | 5.9        | 4.3      | 0.49                         | 0.09                                   | 0.40                        | 81.63                         |
| T2          | 6.1        | 5.1      | 0.96                         | 0.364                                  | 0.596                       | 62.08                         |
| T3          | 6.3        | 5.4      | 1.56                         | 0.64                                   | 0.92                        | 58.97                         |

**Tabla 2:** Resultados del balance de masa de la cantidad ácido húmico aplicado en la etapa de curtido.

Realizado por: Autores, 2018

#### B. Determinación de las propiedades físico-mecánicas del cuero.

“La determinación de las propiedades físico-mecánicas del cuero se realizó siguiendo los métodos descritos por Font (2002) sobre análisis y ensayos de la industria de curtido”, que emulan las fuerzas externas que soportaran los cueros cuando sean utilizados para la confección de prendas de vestir, calzado o marroquinería (10), por lo que es fundamental su determinación.

En la presente investigación se evaluó la resistencia a la tensión, porcentaje de elongación y lastometría. Los re-

sultados obtenidos fueron tabulados con la herramienta computacional Excel y evaluados con el paquete estadís-

tico infostat. La Tabla 3, muestra un resumen de los resultados generados.

| VARIABLES<br>EVALUADAS              | TRATAMIENTOS |   |         |   |         |   |         |   | Limite<br>permisible | *EE    | *PROB  | *SIGN |
|-------------------------------------|--------------|---|---------|---|---------|---|---------|---|----------------------|--------|--------|-------|
|                                     | T0           |   | T1      |   | T2      |   | T3      |   |                      |        |        |       |
| Resistencia a la<br>tensión (N/cm²) | 2219.12      | a | 1940.37 | a | 2973.79 | a | 2260.56 | a | >1500                | 276.82 | 0.1063 | ns    |
| Porcentaje de<br>elongación ( %)    | 49.37        | a | 43.13   | a | 62.50   | b | 53.13   | a | >40                  | 2.85   | 0.0032 | **    |
| Lastometría (mm)                    | 7.35         | a | 7.24    | a | 7.89    | b | 7.15    | a | >7                   | 0.13   | 0.0056 | **    |

**Tabla 3:** Evaluación de las propiedades físico-mecánicas de los cueros caprinos curtidos

\*EE: Error Estadístico

\*PROB: Probabilidad

\*SIGN: Significancia

\*\*Las diferencias son altamente significativas P<0.05

Promedios con letra igual (a) no difieren estadísticamente de acuerdo a la prueba de Tukey P<0.05

Promedios con letras diferentes (a, b) difieren estadísticamente de acuerdo a la prueba de Tukey P<0.05

Realizado por: Autores, 2018

### C. Determinación de las propiedades sensoriales del cuero

“La determinación de las propiedades sensoriales del cuero se realizó siguiendo la escala de calificación para variables sensoriales de cueros caprinos curtidos descritos por Hidalgo (2017)”, puesto que la aceptación del cuero en el mercado también depende de las propiedades senso-

riales, determinadas por un catador de cueros curtidos (12), quién a través de sus sentidos y parámetros establecidos, determinó la llenura, blandura y soltura de flor, con valores de 0 a 5 puntos. La Tabla 4, muestra un resumen de los resultados obtenidos de la valoración y su tratamiento estadístico.

| VARIABLES EVALUADAS       | TRATAMIENTOS |   |      |   |      |   |      |   | *H    | *EE  | *PROB  | *SIGN |
|---------------------------|--------------|---|------|---|------|---|------|---|-------|------|--------|-------|
|                           | T0           |   | T1   |   | T2   |   | T3   |   |       |      |        |       |
| Llenura (puntos)          | 3,00         | a | 3,50 | A | 4,25 | b | 5,00 | c | 11,18 | 0,19 | 0,0057 | **    |
| Blandura (puntos)         | 5,00         | c | 3,25 | A | 4,00 | b | 3,00 | a | 11,91 | 0,13 | 0.0034 | **    |
| Soltura de Flor ( puntos) | 5,00         | c | 3,50 | A | 4,25 | b | 3,00 | a | 11,18 | 0,19 | 0.0057 | **    |

**Tabla 4:** Evaluación de las propiedades sensoriales de los cueros caprinos curtidos.

\*H: Factor Kruskal-Wallis

\*EE: Error Estadístico

\*PROB: Probabilidad

\*SIGN: Significancia

\*\*Las diferencias son altamente significativas P<0.05

Promedios con letra igual (a) no difieren estadísticamente de acuerdo a la prueba de Tukey P<0.05

Promedios con letras diferentes (a, b, c) difieren estadísticamente de acuerdo a la prueba de Tukey P<0.05

Realizado por: Autores, 2018.

### D. Determinación de las propiedades químicas del cuero

La determinación de las propiedades químicas cuero terminado se realizó mediante los métodos estipulados en la norma INEN 565 (% de humedad) y 1072 (pH e índice de referencia), ya que resultados por debajo de los límites permisibles estipulados en la norma afectará principalmente en los análisis físicos mecánicos del cuero terminado generan problemas en la resistencia a la tensión, resistencia al desgarre, lastometría entre otros.

La Tabla 5, muestra los resultados obtenidos y el tratamiento estadístico de los datos.

La variación del pH juega un rol importante en la fijación del ácido húmico en la piel caprina y es la variable que controla las características del cuero, por lo que se busca mantener en un valor óptimo de lo contrario el colágeno no se torna reactivo y resulta en cueros de deficiente calidad.

| VARIABLES            | TRATAMIENTOS |   |       |   |       |   |       |   | Limite per-<br>misible | EE   |         | PROB | SIGN |
|----------------------|--------------|---|-------|---|-------|---|-------|---|------------------------|------|---------|------|------|
|                      | T0           |   | T1    |   | T2    |   | T3    |   |                        |      |         |      |      |
| % de Humedad         | 12,53        | a | 12,42 | a | 12,68 | a | 12,53 | a | >12                    | 0,18 | 0,7939  | ns   |      |
| pH                   | 3,99         | a | 4,15  | b | 4,27  | b | 4,44  | c | >3.5                   | 0,01 | <0.0001 | **   |      |
| Índice de Referencia | 0,58         | a | 0,63  | a | 0,73  | a | 0,80  | a | <1                     | 0,06 | 0.072   | ns   |      |

**Tabla 5:** Evaluación de las propiedades químicas de los cueros caprinos curtidos

\*H: Factor Kruskal-Wallis

\*EE: Error Estadístico

\*PROB: Probabilidad

\*SIGN: Significancia

\*\*Las diferencias son altamente significativas  $P < 0.05$

Promedios con letra igual (a) no difieren estadísticamente de acuerdo a la prueba de Tukey  $P < 0.05$

Promedios con letras diferentes (a, b, c) difieren estadísticamente de acuerdo a la prueba de Tukey  $P < 0.05$

**Realizado por:** Autores, 2018.

#### IV. DISCUSIÓN

Los resultados del balance de masa de ácido húmico, Tabla 2, utilizado en la curtición de pieles caprinas, reportaron valores favorables de fijación para todos los tratamientos investigados, afirmando que su uso como curtiente permitió la reacción con los grupos reactivos del colágeno, estabilizando la piel y obteniendo de esta forma cuero terminado (11); pero el mayor porcentaje de fijación (81.63%), fue observado en el tratamiento T1, al curtir con 5% de ácido húmico y 15% de tara, sin embargo, al utilizar un 10% de ácido húmico se obtuvo una mejor calidad en el cuero terminado obteniendo un porcentaje de fijación menor de 62.08%; esto se debe al impedimento estérico que presenta la piel teniendo una mayor afinidad y fijación con productos curtientes que su fórmula química sea menos compleja que el ácido húmico, por esta razón entre mayor cantidad de ácido húmico se utilice menor será su porcentaje de fijación con la piel quedando en la parte superficial un exceso de ácido húmico, por lo tanto se evidencia que utilizar una cantidad excesiva de ácido húmico puede perjudicar a la piel del cuero terminado.

Una vez realizado el tratamiento estadístico y determinar la interacción entre la variable independiente (diferentes concentraciones de ácido húmico más una cantidad fija de tara) con la variable dependiente (calidad del cuero obtenido) se determinó si existe significancia o no entre estas variables. De esta forma se obtuvo que los datos obtenidos de las

pruebas físico-mecánicas aplicados a los cueros terminados reportaron que son resultados estadísticamente significativos lo que establece que la calidad del cuero obtenido depende de las concentraciones de los agentes curtientes utilizados en el proceso de curtido, sin embargo, en la Tabla 4, los mejores resultados, para los 3 parámetros analizados, se obtuvieron en el tratamiento T2 (10% de ácido húmico y 15% de tara), con una resistencia a la tensión de 2973.80 N/cm<sup>2</sup>, elongación del 62.50%, y lastometría de 7.89 mm, en comparación al tratamiento T0 (15% de tara), donde se obtuvo valores de 2219.12 N/cm<sup>2</sup>, 49.38 % y lastometría 7.35 mm, respectivamente. Sin embargo, todos los tratamientos investigados (T0, T1, T2 y T3) cumplen con estándares físico-mecánicos, establecidos en las normas IUP.

En cuanto a los análisis sensoriales del cuero terminado reportan que son datos estadísticamente significativos que de igual manera que las pruebas físico mecánicas depende la calidad del cuero de las diferentes concentraciones de ácido húmico utilizado en el proceso de curtición, en la Tabla 4, los mejores resultados en los tres parámetros ensayados fueron para el tratamiento T2 (10% de ácido húmico y 15 % de tara) obteniendo llenura de 4.25, soltura de flor de 4.25 y blandura de 4, puntos respectivamente, en comparación a los otros tratamientos. Sin embargo, el tratamiento T3, con 20% de ácido húmico y 15% de tara, resultó con el máximo puntaje (5 puntos) pero solo en llenura.

Del análisis químico, Tabla 5, todos los tratamientos de curtición investigados, resultaron favorables, donde se observa que netamente el pH es estadísticamente significativo ya que es la variable que influye con las concentraciones de ácido húmico aplicadas a la piel puesto que la humedad y el índice de referencia solamente permiten corroborar los datos obtenidos en las pruebas físico-mecánicas. Por lo tanto, los cueros caprinos terminados cumplieron con los límites permisibles de % de humedad, pH e índice de referencia, estipulados en la norma INEN 565

(% de humedad) y 1072 (pH e índice de referencia). Sin embargo, los tratamientos T2 y T3 resultaron los mejores en sus características químicas.

## V. CONCLUSIONES

A nivel industrial, en la empresa el AL-CE, se investigaron varias dosificaciones de ácido húmico en combinación con un porcentaje fijo de tara, para la curtición de pieles caprinas. Todos los cueros caprinos obtenidos en los tratamientos investigados, cumplieron con los parámetros de calidad, tanto en los ensayos físico-mecánicos, como sensoriales y químicos, aplicados al cuero terminado. Los mejores resultados de la caracterización físico-mecánica efectuada a los cueros caprinos terminados, se obtuvo en el tratamiento T2, esto es al curtir con 10% de ácido húmico y 15% de tara, reportando valores de resistencia a la tensión de 2973.80 N/cm<sup>2</sup>, porcentaje de elongación del 62.50% y lastometría de 7.89 mm.

De la caracterización sensorial de los cueros terminados, se obtuvo excelentes resultados (5 puntos) en la variable "llenura", en el tratamiento T4, al curtir con 20% de ácido húmico y 15% de tara; mientras que en "blandura" y "soltura de flor", el tratamiento T0, el curtir únicamente con el 15% de tara, generó el mayor puntaje. De la caracterización químicas del cuero resultante de la curtición, el

mayor porcentaje de humedad (12.68%), correspondió al tratamiento T2, al curtir con 10% de ácido húmico y 15% de tara; mientras que el mayor valor de pH (4.44) e índice de referencia (0.88), resultaron para el tratamiento T3, al curtir con 20% de ácido húmico y 15% de tara.

Finalmente, el tratamiento T2, curtido con 10% de ácido húmico en combinación con 15 % de tara, es la opción más favorable para obtener cueros caprinos, puesto que esta dosificación resultó en los mejores parámetros de calidad, tanto físico-mecánicos, como sensoriales y químicos, del cuero terminado, respecto al resto de tratamientos; así los valores en las pruebas sensoriales de llenura, soltura de flor y blandura, fueron de 4.25, 4.25 y 4.00, puntos respectivamente; mientras que en las pruebas químicas, el porcentaje de humedad, pH e índice de referencia, fueron 12.68%, 4.27 y 0.73, respectivamente; todos ellos valores ideales para la fabricación de artículos de cuero y marroquinería.

## Referencias

1. Alessandrello M. Biotransformación de Cr (VI) mediada por las bacterias y su aplicación en sistema de tratamiento de aguas residuales industriales. Buenos Aires: Universidad Nacional de Sarmiento; 2015.
2. Medina M. Determinación de cromo hexavalente en descarga de aguas residuales de una curtiembre, ubicada en el sector de Izamba, Ambato en la provincia de Tungurahua, mediante espectrofotometría de absorción atómica. *infoANALITICA*. 2016;1(1):86-94.
3. Alessandrello M. Biotransformación de Cr (VI) mediada por las bacterias y su aplicación en sistema de tratamiento de aguas residuales industriales. Buenos Aires: Universidad Nacional de Sarmiento; 2015.
4. Gutiérrez J. Mecanismos de interacción con cromo y aplicaciones biotecnológicas en hongos. *Rev Latinoam Biotecnol Ambient*. 2013;1(1):48-49.
5. Bañón E. Estudio de la pirólisis de piel curtida. Alicante: Universidad de Alicante; 2016.
6. Ollé L. Técnicas Especiales del Curtidos. Cataluña: Consorci Escola Tècnica d'Igualada; 2013.
7. Lapa PDL. APROVECHAMIENTO INTEGRAL Y RACIONAL DE LA TARA *Caesalpinia spinosa* - *Caesalpinia tinctoria*. *Rev Inst Invest Fac Geol Minas Metal Cienc Geogr*. 2012;7(14):64-73.
8. Salguero A. Técnicas básicas de guarnicionería. Antequera-España: IC Editorial; 2018.
9. Soler J. Procesos de curtidos. Cataluña: Consorci Escola Tècnica d'Igualada; 2000.
10. Font J. Análisis y ensayos en la industria del curtido. Cataluña: Consorci Escola Tècnica d'Igualada; 2002.
11. Maya J. Curtición de piel caprina con la utilización de niveles de tara y un porcentaje fijo de glutaraldehído para la obtención de cuero para calzado [Internet]. 2016 [cited 2018 Jun 15]. Available from: <http://dspace.epoch.edu.ec/bitstream/123456789/7361/1/27T0334.pdf>
12. Hidalgo L. Texto básico de Curtiembre. Escala de calificaciones de las pieles caprinas. Riobamba: ESPOCH; 2017.

# UNA TÉCNICA DE AGRUPACIÓN ROBUSTA PARA UN ENFOQUE BIG DATA: CLARABD PARA TIPOS DE DATOS MIXTOS

## A robust clustering technique for a Big Data approach: CLARABD for Mixed data types

<sup>1,2,3</sup>Víctor Morales-Oñate, <sup>4</sup>Bolívar Morales-Oñate\*

<sup>1</sup>Universidad de Valparaíso, Instituto de Estadística, Valparaíso, Chile.

<sup>2</sup>Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales, Departamento de Desarrollo, Ambiente y Territorio, Quito, Ecuador.

<sup>3</sup>IDCE Consulting, Analítica de Datos, Quito, Ecuador

<sup>4</sup>Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencia, Riobamba, Ecuador.

\*bolivar.morales@epoch.edu.ec

### Resumen

Cuando el investigador no cuenta con un conocimiento apriori de la conformación de grupos en un conjunto de datos dado, emerge la necesidad de realizar una clasificación conocida como clasificación no supervisada. Además, el conjunto de datos puede ser mixto (datos cualitativos y/o cuantitativos) o presentarse en grandes volúmenes. El algoritmo k-medias, por ejemplo, no permite la comparación de datos mixtos y está limitado a un máximo de 65536 objetos en el software R. K-medoides, por su parte, permite la comparación de datos mixtos pero también tiene la misma limitación de objetos que k-medias. El algoritmo CLARA tradicional puede exceder fácilmente este limitante de volúmenes, pero no permite la comparación de datos mixtos. En este contexto, este trabajo es una extensión del algoritmo CLARA para datos mixtos, el algoritmo CLARABD. La distancia de Gower es central en CLARABD para realizar esta extensión, debido a que permite la comparación de datos mixtos y también es posible procesar un conjunto de datos con mas de 65536 observaciones. Para mostrar las bondades del algoritmo propuesto, se ha realizado un proceso de simulación así como una aplicación a datos reales obteniendo resultados consistentes en cada caso.

**Palabras clave:** Clasificación, CLARA, K-medoides, datos mixtos, R software.

### Abstract

When a researcher does not have an a priori knowledge of the configuration of groups in a given data set, the need to perform a classification known as unsupervised classification emerges. In addition, the data set can be mixed (qualitative and/or quantitative data) or presented in large volumes. The kmeans algorithm, for example, does not allow the comparison of mixed data and is limited to a maximum of 65536 objects in the R software. K-medoids, on the other hand, allows the comparison of mixed data but also has the same limitation of objects that k-means does. The traditional CLARA algorithm can easily exceed this volume limitation, but it does not allow the comparison of mixed data. In this context, this work is an extension of the CLARA algorithm for mixed data, the CLARABD algorithm. Gower distance is central in CLARABD to make this extension, because it allows the comparison of mixed data and it is also possible to process a data set with more than 65536 observations. To show the benefits of the proposed algorithm, a simulation process has been carried out as well as an application to real data, obtaining consistent results in each case.

**Palabras clave:** Classification, CLARA, K medoids, mixed data types, R software.

Fecha de recepción: 11-01-2019

Fecha de aceptación: 11-06-2019

## I. INTRODUCCION

La búsqueda de grupos en un conjunto de datos no es una tarea nueva. Uno de los libros seminales a este respecto fue publicado por primera vez en 1990, *Finding groups in data: An introduction to cluster analysis* (1). Lo que en ese entonces se conoce en inglés como *cluster analysis* se traduce al español como análisis de *conglomerados*. Comúnmente se podía encontrar estos métodos en trabajos relacionados a estadística multivariante (2). Hoy, con el surgimiento de la ciencia de datos y del big data (3), el análisis de conglomerados se conoce como *clasificación no supervisada o aprendizaje no supervisado*, llevando este nombre debido a que el investigador no conoce apriori, la clase o grupo al que pertenecen las observaciones del conjunto de datos que analiza.

La investigación teórica y aplicada que usa algoritmos de clasificación no supervisada sigue vibrante. Por ejemplo, existen trabajos en diferentes áreas como clasificación de imágenes (4), analítica de deportes (5), análisis de lenguaje (6) y ciencias sociales (7) en esta línea de investigación. Cada uno usa diferentes métodos con un mismo propósito: encontrar grupos en los datos analizados. Dos de los algoritmos clásicos con los que se ha abordado este problema son k-medias y k-medoides. Ambos tienen como entrada el conjunto de datos y el número de conglomerados, como salida una partición del conjunto. K-medias permite usar únicamente variables cuantitativas y k-medoides permite usar variables cuantitativas y cualitativas. Una extensión de este último es el algoritmo CLARA (1).

CLARA es conocida por ser una alternativa robusta para clasificación no supervisada para conjuntos de datos *grandes*. Por un lado, se considera robusta por usar el algoritmo k-medoides para obtener los representantes de los grupos. Por otro lado, un conjunto de datos es considerado grande en función de la complejidad computacional así como del poder de cómputo. Por ejemplo, en 1990 se entendía como un conjunto de datos *grande* cuando se tenía más de 100 observaciones (1).

Hoy se considera *grande* un problema con varios miles de observaciones. En particular, el software R permite hasta 65536 observaciones cuando usa el algoritmo k-medoides tradicional; más allá de ese umbral el problema debe ser abordado con el algoritmo CLARA (8). En el contexto Big Data, CLARA es un algoritmo que encaja adecuadamente. Es capaz de procesar conjuntos de datos de millones de observaciones en pocos segundos (9). Sin embargo, una

limitante es la métrica utilizada para el cálculo de las disimilaridades (diferencia o distancia). Actualmente las opciones son la distancia euclídeana y la de manhattan. Esto limita el uso de este potente algoritmo para la clasificación de datos mixtos, esto es, datos de tipo nominal, ordinal y binario (a) simétricos.

El algoritmo CLARA realiza múltiples muestras del conjunto de datos original, aplica k-medoides a cada muestra, encuentra los medoides y luego devuelve su mejor agrupamiento como salida.

Este trabajo presenta el algoritmo CLARABD que extiende al algoritmo tradicional posibilitando la clasificación de observaciones con tipos de datos mixtos y ha sido implementado en el lenguaje R (10). Específicamente, esta propuesta se diferencia del algoritmo CLARA tradicional en que la entrada para el cálculo de los medoides de cada muestra puede realizarse mediante una matriz de distancias o disimilaridad con las métricas euclídea, manhattan y gower. Siendo esta última la métrica de disimilaridad la que permite clasificar observaciones de tipo mixto.

### Marco Teórico

Es común encontrar definiciones de clustering en la literatura de análisis multivariante, machine learning y reconocimiento de patrones. Se cita a continuación tres definiciones:

- Todo se relaciona con la agrupación o segmentación de una colección de objetos en subconjuntos o clúster, de modo que aquellos dentro de cada clúster están más estrechamente relacionados entre sí que los objetos asignados a diferentes clúster. (11)
- El clustering se refiere a un conjunto muy amplio de técnicas para encontrar subgrupos, o clústeres, en un conjunto de datos. Cuando se agrupan las ob-

servaciones de un conjunto de datos, se busca dividirlos en grupos distintos para que las observaciones dentro de cada grupo sean bastante similares entre sí, mientras que las observaciones en diferentes grupos son bastante diferentes entre sí. (12)

- El análisis cluster, que es el ejemplo más conocido de aprendizaje no supervisado, es una herramienta muy popular para analizar datos multivariados no estructurados. Dentro de la comunidad de minería de datos, el análisis de clúster también se conoce como segmentación de datos, y dentro de la comunidad de aprendizaje automático también se conoce como descubrimiento de clases. La metodología consiste en varios algoritmos, cada uno de los cuales busca organizar un conjunto de datos determinado en subgrupos homogéneos, o clúster. (13)

Sin embargo, es menos común encontrar un marco unificador para el problema de clasificación. En este sentido, (14) presenta un marco que permite esta conexión. Su propuesta se denomina Modelo Estructural de Cubrimientos (MEC) y ha motivado trabajos posteriores como (15) y (16). A continuación se revisa brevemente los ítems más relevantes de su teoría.

**Definición 1** (Estructura-Cubrimiento). Una estructura-cubrimiento es una tupla con los siguientes elementos:  $(\Omega, \mathfrak{R}, \delta, Q, \pi, f)$ , donde

- $\Omega$  es un conjunto no vacío de objetos  $\Omega = \{o_1, o_2, \dots, o_n\}$ .
- $\mathfrak{R}$  es un conjunto  $\mathfrak{R} = \{x_1, x_2, \dots, x_r\}$  de variables llamadas Rasgos descriptivos, en función de los cuales se pueden describir los objetos en  $\Omega$ . Cada rasgo descriptivo  $x_i$  tiene un Dominio de definición  $M_i$ . Cada rasgo  $x_i$  tiene un dominio  $D_i$ .
- $\delta$  es una relación funcional  $\delta : \Omega \rightarrow (D_1 \times D_2 \times \dots \times D_r)$  llamada Relación de

Descripción que a cada objeto le asigna una descripción en términos de los rasgos en  $\mathfrak{R}$ .

- $Q$  Es un conjunto  $Q = \{C_1, C_2, \dots, C_k\}$ , de etiquetas correspondientes a conjuntos llamados Clases o Categorías, en los cuales se agrupan los elementos de  $\Omega$ .
- $\pi$  es una relación funcional  $\pi : (\Omega \times Q) \rightarrow [0, 1]$  llamada Relación de Pertenencia o Función de Pertenencia que a cada pareja, (objeto, clase), le asocia un grado de pertenencia.
- $f$  es una relación funcional llamada Función de Analogía entre Patrones. Es una función de comparación entre patrones que puede ser de semejanza o diferencia.

La estructura-cubrimiento permite formalizar los diferentes problemas de clasificación que el investigador puede enfrentar. En cada tipo de problema se recibe como datos iniciales algunos elementos de una estructura-cubrimiento, y se requiere encontrar los elementos faltantes. Si el problema es supervisado, se conoce la familia de clases y algunos elementos de pertenencia. Esto es, se tiene  $\Omega, \mathfrak{R}, \delta, Q, \pi$  ( $\pi$  se conoce parcialmente), pero no se dispone de  $\pi$  ni  $f$ . Si, por el contrario, el problema es no-supervisado, entonces, no se conoce más que los objetos y sus descripciones. Es decir, se tiene  $\Omega, \mathfrak{R}, \delta$ , pero no  $Q, \pi$  ni  $f$ .

El único elemento que está siempre ausente en todo problema de clasificación y que se convierte en el objetivo del método, es determinar es la función de comparación entre patrones. La selección de la función de comparación es la decisión más importante en el proceso de solución de un problema. En esa selección influyen la experiencia del modelador y las recomendaciones del experto.

Es adecuado mencionar también algunos tipos de cubrimiento:

- Disjunto: Todas las clases son disjuntas.
- Solapado: Algunas clases se intersectan.
- Total: Todos los objetos pertenecen a alguna clase.
- Parcial: No todos los objetos pertenecen a alguna clase.

Note que la función de comparación (semejanza o diferencia) puede considerarse como la piedra angular del MEC. En este sentido, existen diferentes formas de comparar objetos (también llamados patrones).

**Definición 2** (Función de Comparación). Sean  $A$  y  $B$  dos objetos en el espacio  $E$ ,

$$A = (a_1, a_2, \dots, a_r)$$

$$B = (b_1, b_2, \dots, b_r)$$

entonces  $f(A, B)$  es una función de comparación de objetos tal que,  
 $f: E \times E \rightarrow \Gamma$ .

Donde  $\Gamma$  es un conjunto totalmente ordenado

A partir de la definición 2, se derivan dos tipos de funciones de comparación: de semejanza y diferencia. Una función de semejanza, donde el conjunto de salida es  $[0, 1]$ , mide el grado de acuerdo, coincidencia o relación, entre dos objetos, a partir del valor de cada uno de sus atributos. Una función de diferencia, donde el conjunto de llegada es  $[0, \infty)$ , mide el concepto opuesto, es decir, el grado de desacuerdo o incompatibilidad entre dos objetos.

En la propuesta del algoritmo CLARABD de este trabajo, se usan funciones de distancia. Particularmente, las distancias euclideana, manhattan y gower:

- Euclideana: es la distancia más usada y conocida, su fórmula de cálculo es:

$$d_e(A, B) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (a_i - b_i)^2}$$

- Manhattan: es usada generalmente en espacios discretos (posiblemente infinitos), su fórmula de cálculo es:

$$d_{Manhattan}(A, B) = \sum_{i=1}^n |a_i - b_i|$$

- Gower: usada cuando se dispone de tipos de datos mixtos (cualitativos y cuantitativos). Su forma de cálculo es:

$$d_{gower}(A, B) = \sqrt{1 - s(A, B)}$$

donde  $s(A, B)$  es el coeficiente de similaridad de Gower:

$$s(A, B) = \frac{\sum_{h=1}^{p_1} (1 - |a_{ih} - b_{ih}|/G_h) + r + \alpha}{p_1 + (p_2 - d) + p_3}$$

y  $p_1$  es el número de variables cuantitativas continuas,  $p_2$  es el número de variables binarias,  $p_3$  es el número de variables cualitativas (no binarias),  $r$  es el número de coincidencias (1, 1) en las variables binarias,  $d$  es el número de coincidencias (0, 0) en las variables binarias,  $\alpha$  es el número de coincidencias en las variables cualitativas (no binarias) y  $G_h$  es el rango (o recorrido) de la  $h$ -ésima variable cuantitativa (17).

Teniendo en cuenta estos elementos, se puede definir

un algoritmo de clasificación.

**Definición 3** (Algoritmo de clasificación). Un Algoritmo de Clasificación,  $A$ , recibe como entrada un cubrimiento parcial y lo transforma en un cubrimiento total.

$$A[(\Omega, \mathfrak{R}, \delta, Q_1, \pi_1, f)] = (\Omega, \mathfrak{R}, \delta, Q_2, \pi_2, f)$$

Note que en el cubrimiento final pueden aparecer modificados tanto el conjunto de clases como la relación de pertenencia. Además, en todo proceso de clasificación se debe tener en cuenta su principio fundamental: objetos semejantes pertenecen a la misma clase; objetos diferentes pertenecen a clases distintas (14).

A partir del principio, es claro que lo deseable es que la semejanza dentro del grupo sea lo más alta posible. Es decir, los grupos resultantes de un algoritmo de clasificación deberían tener mayor semejanza interior que exterior. La varianza, que clásicamente es usada en estadística, recoge la noción de semejanza interior. Es decir, se desea obtener grupos con la menor varianza posible.

Otro elemento importante al momento de comparar objetos, es considerar el caso en el que los objetos pertenezcan a un espacio diferente de  $\mathbb{R}^n$ . Por ejemplo, si se tiene los objetos  $O_1 = (\text{dulce}, 27, \text{sábado}, \text{grande})$  y  $O_2 = (\text{salado}, 25, \text{jueves}, \text{mediano})$ , no es posible usar la distancia euclideana porque los espacios contienen valores categóricos.

Note que la distancia de Gower si podría abordar el problema, pero hay que tener en cuenta ciertos elementos. A continuación se usa este ejemplo para ilustrar elementos de la definición 1. En este caso, los objetos  $O_1$  y  $O_2$  tienen a sabor, edad, día y tamaño como rasgos descriptivos. Se sabe que cada rasgo

descriptivo tiene su propio dominio, en este caso serían

- $\text{Dom}(\text{sabor}) = \{\text{dulce, salado, agrio, ácido}\}$
- $\text{Dom}(\text{edad}) = [0, 120]$  enteros
- $\text{Dom}(\text{día}) = \{\text{lunes, martes, miércoles, jueves, viernes, sábado, domingo}\}$
- $\text{Dom}(\text{tamaño}) = \{\text{pequeño, mediano, grande}\}$

Si bien la distancia eculideana no puede ser usada en este caso, una forma general de abordar este problema es notar que los objetos  $O_1$  y  $O_2$  están en el mismo espacio. Se puede proceder a compararlos en cada rasgo usando funciones auxiliares.

En este ejemplo se pueden definir cuatro funciones auxiliares, una para cada rasgo:  $g_1$ (dulce, salado),  $g_2$ (27, 25),  $g_3$ (-sábado, jueves) y  $g_4$ (grande, mediano). Si todas las funciones  $g_i(x, y)$ ,  $i = 1, 2, 3, 4$  son de diferencia, entonces se tiene diferencias parciales respecto a cada rasgo descriptivo entre los objetos. Ahora, para obtener una medida de diferencia global, se deben combinar de alguna manera las diferencias parciales. Específicamente, se puede usar la función de distancia sintáctica.

**Definición 4** (Distancia y semejanza sintáctica). Sean  $A = (a_1, a_2, \dots, a_r)$  y  $B = (b_1, b_2, \dots, b_r)$  dos objetos y  $g_i(x, y)$ ,  $i = 1, \dots, r$ , funciones auxiliares, la distancia sintáctica se define como

$$D_s(A, B) = \sum_{i=1}^r \alpha_i [g_i(a_i, b_i)]$$

En el mismo contexto, la semejanza sintáctica se define como

$$S_s(A, B) = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \alpha_i [g_i(a_i, b_i)]$$

donde  $\sum_{i=1}^r \alpha_i = 1$   $\alpha_i$  pondera la relevancia de cada rasgo.

La distancia sintáctica permite la com-

paración de objetos en cualquier espacio de representación e incluso ponderando la relevancia de cada rasgo con el requisito de que las funciones auxiliares estén bien definidas. Note que la distancia de Gower ya permite trabajar con datos mixtos, pero claramente la aproximación al problema usando funciones auxiliares y distancias sintácticas es todavía más general.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

Como se puede apreciar, el MEC ofrece un marco general para abordar el problema de clasificación. El algoritmo CLARABD de este trabajo es una extensión del algoritmo CLARA. Su desarrollo se muestra en esta sección y para ello se necesita presentar dos algoritmos que son su insumo: K-medias y K-medoides.

### K-medias

Por primera vez desarrollado por (18), el algoritmo k-medias es quizá el Algoritmo de clasificación no jerárquica más utilizado en toda la literatura. Sea en textos de contenido teórico como (19, 20) o textos aplicados como (9, 21), siempre está presente una sección dedicada al algoritmo k-medias. A continuación se presenta el algoritmo.

El algoritmo recibe como entrada a un conjunto de objetos en el espacio  $\mathbb{R}^n$  y  $k$  (número de grupos a formar). El resultado una partición del espacio de objetos, tal que, optimiza la varianza global.

1. Calcular la Matriz Global de Distancias.
2. Seleccionar, los  $k$  objetos más alejados, como atractores iniciales.
3. Calcular y almacenar la distancia entre cada objeto y cada uno de los  $k$  atractores.
4. Particionar el espacio en grupos, asignando cada objeto al grupo del atractor más cercano.
5. Calcular, para cada grupo definido, su centroide.
6. Considerar los centroides recién calculados como nuevos puntos atractores.
7. Regresar al paso (3).
8. Terminar cuando el conjunto de centroides sea idéntico que el de la iteración anterior.

### K-medoides

Cabe señalar el algoritmo k-medoides es un método de clasificación no supervisado. Un lector familiarizado con el algoritmo k-medias encontrará grandes similitudes. Siguiendo a (1), se presenta a continuación el algoritmo.

1. Seleccionar una función de comparación entre objetos. Por ejemplo, si se trata de variables cualitativas se suele usar la distancia euclídeana, en este trabajo se usa la distancia de Gower.
2. Calcular la Matriz Global de semejanza/diferencia, esto es, la matriz de distancias.
3. Seleccionar, los  $k$  patrones más alejados, como atractores iniciales.
4. Calcular y almacenar la semejanza/diferencia entre cada patrón y cada uno de los  $k$  objetos atractores
5. Particionar el espacio en grupos, asignando cada patrón al grupo del atractor más cercano
6. Calcular, para cada grupo definido, su medoide
7. Considerar los medoides recién calculados como nuevos patrones atractores.
8. Regresar al paso (4)
9. Terminar cuando el conjunto de medoides sea idéntico que el de la iteración anterior.

La última partición obtenida, (idéntica a la de la iteración anterior) es la respuesta final del algoritmo. Con el algoritmo  $k$ -medoides se tiene un mecanismo para agrupar (por particionamiento) objetos en cualquier espacio de representación. Por el hecho de calcular medoides en lugar de centroides, el algoritmo  $k$ -medoides converge más rápido a la única solución global posible en ese espacio de representación y con ese conjunto de objetos.

### CLARA

El algoritmo CLARA nace ante la necesidad de superar las barreras de memoria y tiempo de cómputo del algoritmo  $k$ -medoides (también conocido como *Partitioning Around Medoids* PAM) y está claramente explicado en el capítulo 3 de (1).

El método consiste, en términos generales, de dos pasos. Primero, se obtiene una muestra de objetos de los cuales se generan  $k$  grupos usando el algoritmo  $k$ -medoides. Es decir, se tienen  $k$  objetos representativos (medoides) de cada grupo. Segundo, cada objeto que no pertenece a la muestra es asignado al objeto más cercano de los  $k$  representativos. Esto resulta en una partición de todo el conjunto de objetos.

En el segundo paso se calcula la distancia promedio entre cada objeto de todos los datos y su objeto representativo. Después de realizar este proceso varias veces (el valor por defecto suele ser 5), se escoge la partición para la cual se tiene la distancia promedio más baja. En términos más específicos, los pasos del algoritmo CLARA son (22):

1. Dividir aleatoriamente los conjuntos de datos en múltiples subconjuntos con tamaño fijo.
2. Calcular el algoritmo PAM en cada subconjunto y elegir los  $k$  objetos representativos correspondientes (medoides). Asignar cada observación del conjunto de datos completo al medoide más cercano.
3. Calcular la media (o la suma) de las diferencias de las observaciones con su medoide más cercano. Esto se usa como una medida de la bondad de la agrupación.
4. Retenga el subconjunto de datos para el que la media (o suma) es mínima.

### CLARABD

CLARABD es un algoritmo que tiene dos objetivos. En primer lugar, extiende el algoritmo CLARA tal que pueda usarse la distancia de Gower para obtener la agrupación final. Es decir, permite usar datos mixtos (datos de tipo nominal, ordinal y binarios (a)simétricos).  $K$ -medoides también puede usarse con datos mixtos. Sin embargo, en el programa R existen limitaciones en su cálculo. Actualmente existe un límite estricto, el número de objetos debe ser menor o igual a 65536. Cuando el número de objetos supera este límite, se sugiere usar el algoritmo CLARA. En este sentido, el segundo punto en el que CLARABD extiende a  $k$ -medoides en R es porque permite realizar agrupaciones más allá de 65536 objetos.

Específicamente, el punto 2 del algoritmo CLARA es adaptado en CLARABD. Este paso del algoritmo en CLARABD sería.

*Con la opción de elegir la distancia de Gower además de la euclídea y manhattan, se calcula el algoritmo PAM en cada subconjunto y se eligen los  $k$  objetos representativos correspondientes (medoides). Asignar cada observación del conjunto de datos completo al medoide*

más cercano.

Es decir, todas las disimilaridades requeridas por el algoritmo pueden ser calculadas con la distancia de Gower. El código del algoritmo CLARABD ha sido plasmado en la función claraBD y puede descargarse de <https://github.com/vmoprojs>.

### III. RESULTADOS

#### Simulación

Para evaluar los resultados de CLARABD, se ha configurado el siguiente escenario de simulación. Se crearon 4 grupos de tamaño 100, un total de 400 objetos. Cada uno está compuesto de dos atributos, una variable cuantitativa y una nominal.

La variable cuantitativa fue construida generando números aleatorios que siguen una distribución normal con distintas medias para cada grupo y varianza constante. La variable categórica fue construida mediante la generación de números aleatorios con distribución binomial con probabilidad 0,5. El código para reproducir los resultados de la simulación se encuentra en el apéndice A.

La figura 1 muestra el ratio within/between para evaluar la consistencia respecto al número de grupos. Efectivamente, se observa que el ratio disminuye a medida que aumenta el número de grupos, lo que muestra consistencia en la agrupación. También se muestran los valores para k-medoides como referencia.

Se puede apreciar el ratio dentro (within) y entre (between) la suma de cuadrados tiene una caída significativa en 4 grupos en CLARABD. K-medoides, en contraste, decrece más lentamente. Es posible que, al usar muestras de los datos originales, CLARABD tiene más

probabilidad de capturar los cambios en estructura de la agrupación a medida que aumenta el número de grupos.

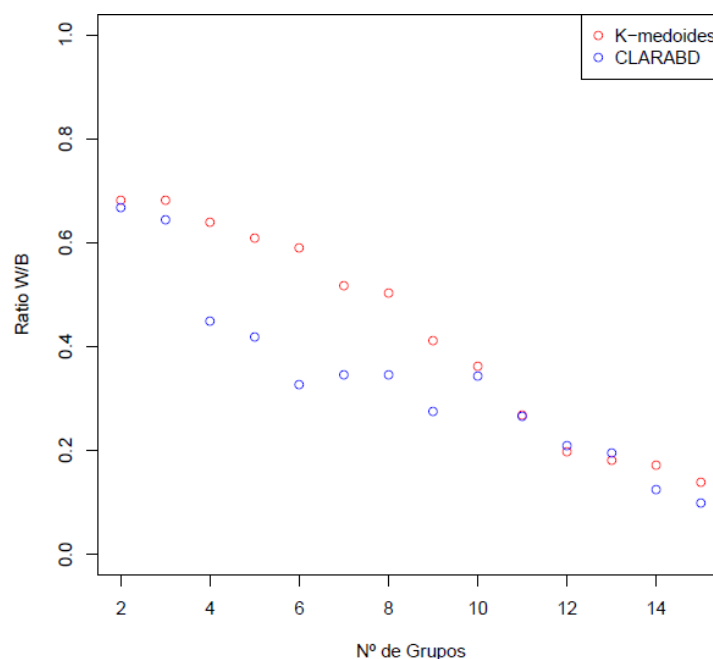


Figura 1: Ratio within/between vs número de grupos

#### Aplicación

A continuación se aplica el algoritmo CLARABD a un conjunto de datos de crédito de un banco alemán. Estos datos se obtuvieron del Repositorio de Aprendizaje Automático de la Universidad de California (23). El conjunto de datos, que contiene atributos y resultados sobre 1000 solicitudes de préstamo, fue proporcionado en 1994 por el Profesor Dr. Hans Hofmann del Instituto de Estadística y Econometría de la Universidad de Hamburgo. Ha servido como un importante conjunto de datos de prueba para varios algoritmos de puntuación de crédito.

Una descripción más detallada de los datos puede encontrarse en el repositorio así como en la figura 5. Cuenta con 21 en total (incluyendo el identificador de cliente), variables cuantitativas (duración del crédito, monto, edad, entre otros) y cualitativas (historial de crédito, destino del crédito, si es extranjero, entre otras).

Los datos contienen una variable de incumplimiento de crédito y, como un ejercicio de validación, se asume esta variable como determinada por las demás variables del conjunto de datos. Esto permite calcular una matriz de confusión usando CLARABD y k-medoides.

La tabla 1 muestra los porcentajes respecto al total de la matriz de confusión. Su objetivo es mostrar que los porcentajes son parecidos en la clasificación. Los valores

sin paréntesis son los resultados de CLARABD y en paréntesis estan los resultados de k-medodides. El apéndice B. contiene el codigo que reproduce los resultados de la tabla 1.

| Grupo | No incumplimiento | Incumplimiento  |
|-------|-------------------|-----------------|
| 1     | 0, 517 (0, 569)   | 0, 215 (0, 208) |
| 2     | 0, 183 (0, 131)   | 0, 085 (0, 092) |

**Tabla 1:** Matriz de confusion. CLARABD y en paréntesis k-medoides

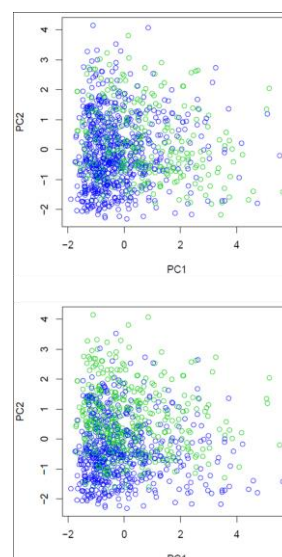
Otra forma de comparar los resultados de los algoritmos es a través de los representantes de los grupos y cuan separados se encuentran. Los medoides que resultan de CLARABD son los objetos 10 y 843, PAM tiene por medoides a 892 y 261.

La tabla 2 muestra estos resultados y se puede apreciar que en algunas variables coinciden y en otras no. Por ejemplo, en la variable ahorro se tiene exactamente el mismo resultado, mientras que en la variable monto la distancia es amplia entre los medoides. En general, existen diferencias en 12 de las 20 variables en ambos casos.

| VARIABLES   | CLARABD |      | PAM  |      |
|-------------|---------|------|------|------|
| Estado      | A12     | A14  | A14  | A11  |
| Duración    | 30      | 18   | 15   | 12   |
| Historia    | A34     | A32  | A34  | A32  |
| Propósito   | A40     | A45  | A43  | A42  |
| Monto       | 5234    | 1943 | 1829 | 1657 |
| Ahorros     | A61     | A61  | A61  | A61  |
| Empleo      | A71     | A72  | A75  | A73  |
| Instalado   | 4       | 4    | 4    | 2    |
| Estado      | A94     | A92  | A93  | A93  |
| Otro        | A101    | A101 | A101 | A101 |
| Residencia  | 2       | 4    | 4    | 2    |
| Propiedad   | A123    | A121 | A123 | A121 |
| Edad        | 28      | 23   | 46   | 27   |
| OtrosPlanes | A143    | A143 | A143 | A143 |
| Casa        | A152    | A152 | A152 | A152 |
| Tarjetas    | 2       | 1    | 2    | 1    |
| Trabajo     | A174    | A173 | A173 | A173 |
| Confiable   | 1       | 1    | 1    | 1    |
| Teléfono    | A191    | A191 | A192 | A191 |
| Extranjero  | A201    | A201 | A201 | A201 |
| Objeto      | 10      | 843  | 892  | 261  |

**Tabla 2:** Centroides de cada partición, CLARABD y PAM.

Finalmente, la figura 2 muestra un gráfico biplot de las variables numéricas. Este gráfico utiliza las dos componentes más relevantes como resultado de aplicar un análisis de componentes principales sobre las variables numéricas. Ambas componentes representan el 44 % del total de la varianza de los datos y se muestran las etiquetas de la partición encontrada por los algoritmos CLARABD y PAM. Se puede apreciar que los patrones de los conglomerados son similares.



**Figura 2:** Biplot de variables numéricas etiquetadas por las agrupaciones de dos grupos resultantes. En el panel izquierdo presenta el algoritmo CLARABD, en el lado derecho se presenta el algoritmo PAM

```
rm(list = ls())
gc()
library(cluster)
library(fpc)

source("../ClaraFunction.R")

## ST: Parameters:
metric <- "gower"
##END: Parameters:

## ST: generate objects, divided into 2 clusters.
k <- 4
samples = 5

n1 <- 100;m1 <- 0
n2 <- 100;m2 <- 5
n3 <- 100;m3 <- 10
n4 <- 100;m4 <- 15
n1+n2+n3+n4

nsam <- 15
SOLclstata <- array(NA,dim = c( 5,3,nsam))
SOLclus <- array(NA,dim = c( 4,2,nsam))
clstata <- NULL
for(sam in 2:nsam)
{
  x <- rbind(cbind(rnorm(n1,m1,0.5),
    rnorm(n1,m1,0.5)),
    cbind(rnorm(n2,m2,0.5),
    rnorm(n2,m2,0.5)),
    cbind(rnorm(n3,m3,0.5),
    rnorm(n3,m3,0.5)),
    cbind(rnorm(n4,m4,0.5),
    rnorm(n4,m4,0.5)))

  x <- as.data.frame(x)
  x$nominal1 <- factor(rbinom(nrow(x),k,0.5))
  x <- x[,c(1,3)]

  # PAM
  A <- pam(x,sam,metric = metric)
  #CLARABD
  C <- claraBD(x,sam,clus = FALSE,metric = metric)

  d <- daisy(x,metric = metric)
  A.validation <- cluster.stats(d,A$clustering)
  C.validation <- cluster.stats(d,C$clustering)

  WB <- c(A.validation$wb.ratio,
  C.validation$wb.ratio)
  WB <- c(WB,which.min(WB))

  clstata <- rbind(clstata,WB)
  colnames(clstata) <- c("ClaraBD",
  "Clara","Criterio")
}

pdf("Ratio.pdf")
plot(2:nsam,clstata[,1], xlab = "N° de Grupos",
  ylab = "Ratio,W/B",col = "red", ylim = c(0,1))
points(2:nsam,clstata[,2], col = "blue")
legend("topright",c("K-medoides", "CLARABD"),
  pch = 1, col = c("red","blue"))
dev.off()
```

**Figura 3:** código de simulación

```

rm(list = ls())
gc()
library(cluster)
uu <-
"http://www.biz.uiowa.edu/faculty/
jledolter/DataMining/germancredit.csv"
credit <- read.csv(uu)

source("~/.../ClaraFunction.R")

metric <- "gower"
d <- daisy(credit, metric = metric)

paBDDefpan <- pam(credit[, -1], k = 2, metric = metric)
tab2 <- table(paBDDefpan$clustering, credit$Default)
sum(diag(prop.table(tab2)))

set.seed(89) # use this for reproducibility
paBDDef <- claraBD(credit[, -1], k = 2, clus = FALSE, metric = metric)
tab1 <- table(paBDDef$clustering, credit$Default)

prop.table(tab1)
prop.table(tab2)

```

Figura 4: código de aplicación

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Atributo 1: (cualitativo)<br>Estado de la cuenta corriente existente<br>A11: ... <0 DM<br>A12: 0 <= ... <200 DM<br>A13: ...>= 200 asignaciones de DM / salario por al menos un año<br>A14: no cuenta corriente                                                                                                                                         | Atributo 10: (cualitativo)<br>Otros deudores / garantes<br>A101: ninguna<br>A102: co-solicitante<br>A103: garante                                                                                                                                               |
| Atributo 2: (numérico)<br>Duración en mes                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Atributo 11: (numérico)<br>Residencia actual desde                                                                                                                                                                                                              |
| Atributo 3: (cualitativo)<br>Historial de crédito<br>A30: no se toman créditos / todos los créditos se devuelven debidamente<br>A31: todos los créditos en este banco pagados debidamente<br>A32: créditos existentes pagados hasta ahora.<br>A33: retraso en pagar en el pasado<br>A34: cuenta crítica / otros créditos existentes (no en este banco) | Atributo 12: (cualitativo)<br>Propiedad<br>A121: inmobiliaria<br>A122: si no es A121: acuerdo de ahorro de la sociedad de construcción/seguro de vida<br>A123: si no es A121 / A122: automóvil u otro, no en el atributo 6<br>A124: desconocido / sin propiedad |
| Atributo 4: (cualitativo)<br>Propósito<br>A40: coche (nuevo)<br>A41: coche (usado)<br>A42: mobiliario / equipamiento<br>A43: radio / televisión<br>A44: electrodomésticos<br>A45: reparaciones<br>A46: educación<br>A47: (vacaciones - no existe?)<br>A48: reentrenamiento<br>A49: negocios<br>A410: otros                                             | Atributo 13: (numérico)<br>Edad en años                                                                                                                                                                                                                         |
| Atributo 5: (numérico)<br>Monto de crédito                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Atributo 14: (cualitativo)<br>Otros planes de cuotas<br>A141: banco<br>A142: tiendas<br>A143: ninguno                                                                                                                                                           |
| Atributo 6: (cualitativo)<br>Cuenta de ahorros / bonos<br>A61: ... <100 dm<br>A62: 100 <= ... <500 DM<br>A63: 500 <= ... <1000 DM<br>A64: ...>= 1000 DM<br>A65: desconocido / no cuenta de ahorros                                                                                                                                                     | Atributo 15: (cualitativo)<br>Alojamiento<br>A151: alquiler<br>A152: propio<br>A153: gratis                                                                                                                                                                     |
| Atributo 7: (cualitativo)<br>Empleo actual desde<br>A71: desempleados<br>A72: ... <1 año<br>A73: 1 <= ... <4 años<br>A74: 4 <= ... <7 años<br>A75: ...>= 7 años                                                                                                                                                                                        | Atributo 16: (numérico)<br>Número de créditos existentes en este banco.                                                                                                                                                                                         |
| Atributo 8: (numérico)<br>Tasa de entrega en porcentaje de la renta disponible                                                                                                                                                                                                                                                                         | Atributo 17: (cualitativo)<br>Trabajo<br>A171: desempleados / no calificados - no residentes<br>A172: no calificado - residente<br>A173: empleado calificado / oficial<br>A174: dirección / autónomos / empleado / oficial altamente calificado                 |
| Atributo 9: (cualitativo)<br>Estado personal y sexo<br>A91: hombre: divorciado / separado<br>A92: mujer: divorciada / separada / casada<br>A93: hombre: soltero<br>A94: varón: casado / viudo<br>A95: femenino: soltero                                                                                                                                | Atributo 18: (numérico)<br>Número de personas que son responsables de dar mantenimiento a                                                                                                                                                                       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Atributo 19: (cualitativo)<br>Teléfono<br>A191: ninguno<br>A192: sí, registrado bajo el nombre de los clientes                                                                                                                                                  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Atributo 20: (cualitativo)<br>trabajador extranjero<br>A201: si<br>A202: no                                                                                                                                                                                     |

Figura 5: Descripción de los atributos de la aplicación

### III. CONCLUSIONES

Se ha logrado extender el algoritmo CLARA para datos mixtos. Para esto se usa la distancia de gower dentro del

algoritmo CLARA tradicional. Los resultados de este proceso se han plasmado desde una perspectiva de simulación para evaluar la consistencia en la configuración de las agrupaciones finales así como una aplicación

a datos reales. Ambos enfoques comparan los resultados con k-medoides dado que este algoritmo permite usar la distancia de gower.

Tanto el proceso de simulación como la aplicación a datos reales muestran que CLARABD es consistente con PAM, las agrupaciones son similares desde distintos enfoques. En la simulación la consistencia se muestra a través del ratio dentro/entre (within/between). La aplicación usa tres elementos para mostrar la consistencia entre algoritmos.

En primer lugar, se presenta la matriz de confusión asumiendo la variable de incumplimiento como objetivo. Luego se muestran las coincidencias que existen entre los representantes (medoides) de los grupos obtenidos. Y, finalmente, se muestra un gráfico biplot donde los patrones lucen muy parecidos. Todas estas aproximaciones son evidencia de la coherencia del algoritmo propuesto: CLARABD.

Existen puntos específicos de CLARABD que pueden ser mejorados. Por ejemplo, por ahora, tanto la implementación de CLARA en R como la propuesta de CLARABD usa muestreo aleatorio simple para obtener las muestras del conjunto de objetos inicial. El diseño muestral podría

ocasionar cambios radicales en las agrupaciones finales y responder de mejor manera a un problema específico. Por ejemplo, si se podría plantear un muestreo estratificado que recoja de mejor manera la probabilidad de selección y el peso que tiene cada objeto.

CLARABD es funcional y puede trabajar con más allá del umbral actualmente permitido por R (65536 objetos). No obstante, el tiempo de cómputo aún es un problema.

Tanto k-medoides como CLARA tienen su código fuente programado en el lenguaje C y R usa las funciones ejecutadas en C. Esta es una práctica común en R cuando se trata de procesos intensivos en cómputo.

Un trabajo derivado del presente podría implementar en C las rutinas más exigentes. En particular, la asignación de las observaciones no muestreadas a los medoides más cercanos es exigente computacionalmente.

## R eferencias

1. Kaufman L, Rousseeuw PJ. Finding groups in data: an introduction to cluster analysis. Vol. 344. John Wiley & Sons; 2009.
2. Fraley C, Raftery AE. How many clusters? which clustering method? answers via model-based cluster analysis. *Comput J.* 1998;41(8):578-88.
3. Galeano P, Peña D. Data science, big data and statistics. *TEST.* 2019;1-41.
4. Borra S, Thanki R, Dey N. *Satellite Image Analysis: Clustering and Classification.* Springer; 2019.
5. Ulf B, Davis J, Van Haaren J, Zimmermann A. *Machine Learning and Data Mining for Sports Analytics.* Springer; 2019.
6. Vallabha GK, McClelland JL, Pons F, Werker JF, Amano S. Unsupervised learning of vowel categories from infant-directed speech. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2007;104(33):13273-8.
7. Zhen F, Qin X, Ye X, Sun H, Luosang Z. Analyzing urban development patterns based on the flow analysis method. *Cities.* 2019;86:178-97.
8. Maechler M, Rousseeuw P, Struyf A, Hubert M, Hornik K. *cluster: Cluster Analysis Basics and Extensions.* R package version 2.0.6 — For new features, see the ‘Changelog’ file (in the package source); 2017.
9. Makhabel B. *Learning data mining with R.* Packt Publishing Ltd; 2015.
10. R Core Team. *R: A Language and Environment for Statistical Computing.* R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria; 2017. Available from: <https://www.R-project.org/>.
11. Hastie T, Tibshirani R, Friedman J. *The elements of statistical learning.* 2001.

12. James G, Witten D, Hastie T, Tibshirani R. An introduction to statistical learning. Vol. 112. Springer; 2013.
13. Izenman AJ. Modern multivariate statistical techniques. Regression, classification and manifold learning; 2008.
14. Godoy S. Evaluacion de algoritmos de clasificacion basada en el modelo estructural de cubrimientos [PhD thesis]. Instituto Politécnico Nacional, México; 2006.
15. Toledo LB. Procedimiento para evaluar el nivel de complejidad de los procesos de negocio a partir de su representacion grafica [PhD thesis]. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas; 2014.
16. Riquenes-Fernandez A, Alba-Cabrera E. Collective classification: An useful alternative for the classification of objects. In: European Congress on Intelligent Techniques and Soft Computing EUFIT. Vol. 97; 1997. p. 1875-9.
17. Baillo Moreno A, Grané Chávez A. 100 problemas resueltos de estadística multivariante: (implementados en Matlab). Madrid, España: Delta Publicaciones; 2008.
18. MacQueen J. Some methods for classification and analysis of multivariate observations. In: Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, Volume 1: Statistics. Berkeley, Calif.: University of California Press; 1967. p. 281-97. Available from: <https://projecteuclid.org/euclid.bsmsp/1200512992>.
19. Ripley BD. Pattern recognition and neural networks. Cambridge: Cambridge University Press; 2007.
20. Xu R, Wunsch D. Clustering. Vol. 10. John Wiley & Sons; 2008.
21. Toomey D. R for Data Science. 1st ed. Packt Publishing Ltd; 2014.
22. Kassambara A. Statistical tools for high-throughput data analysis; 2018. Available from: <http://www.sthda.com/english/>.
23. Dheeru D, Taniskidou EK. UCI machine learning repository; 2017. Available from: <http://archive.ics.uci.edu/ml>.

# DESARROLLO DE UN BANCO DE PRUEBA PARA COLECTORES SOLARES DE AGUA CON TUBOS AL VACÍO: ANÁLISIS DE FUNCIONAMIENTO Y COMPARACIÓN CON DISPOSITIVOS COMERCIALES

## Development of a test Bank for Solar Water Collectors with Vacuum Pipes: Operating Analysis and Comparison with a Commercial Device

<sup>1</sup>Gladys Urquizo Buenaño\*, <sup>2</sup>Angel Llerena Cruz, <sup>1</sup>Ana Cushpa Guamán

<sup>1</sup>Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Recursos Naturales, Riobamba, Ecuador.

<sup>2</sup>Universidad Internacional de la Rioja, Logroño, España.

[gladys.urquizo@epoch.edu.ec](mailto:gladys.urquizo@epoch.edu.ec)

### Resumen

Debido al desarrollo tecnológico de los países industrializados, el diseño y ensamble de colectores solares para el calentamiento de agua está pensado mayoritariamente para funcionar en países Europeos y Occidentales, para monitorear el funcionamiento de colectores se requieren equipos específicos que generalmente se centran en tomar datos del tanque de almacenamiento de agua, sin considerar el proceso que se realiza en los tubos de vacío. El presente estudio muestra el diseño e implementación de un banco de pruebas para colectores, conformado por sensores posesionados estratégicamente que permiten medir la variación de temperatura, presión, nivel; además de un HMI (Interfaz Humano Máquina) para visualizar la información obtenida en tiempo real. Para el tratamiento y proceso de la información se usaron las tarjetas ARDUINO MEGA y DAQ NI6009. Como resultado se evidencia el funcionamiento del equipo con los datos obtenidos, al compararlo con los dispositivos comerciales: Sper Scientific 800024 y HANNA, el sistema implementado presentó un funcionamiento similar, con un menor tiempo de respuesta, y permitió medir la temperatura al interior de los tubos al vacío en 4 diferentes posiciones. Al conocer el comportamiento interno del fluido dentro del dispositivo, se pueden obtener conclusiones acertadas acerca del proceso interno dentro del colector.

**Palabras clave:** Módulos electrónicos; colectores solares; labview; arduino.

### Abstract

Due to the technological development of the industrialized countries, the design and assembly of solar collectors for water heating is mainly intended to operate in European and Western countries. To monitor the operation of collectors, specific equipment is required that generally focuses on collecting data from the water storage tank, without considering the process that takes place in the vacuum tubes. The present study shows the design and implementation of a bank of tests for collectors, conformed by strategically possessed sensors that allow to measure the variation of temperature, pressure, level; in addition to an HMI (Human Machine Interface) to visualize the information obtained in real time. For the processing and processing of the information, the ARDUINO MEGA and DAQ NI6009 cards were used. As a result, the operation of the equipment with the obtained data is evidenced, when compared with the commercial devices: Sper Scientific 800024 and HANNA, the implemented system presented a similar operation, with a shorter response time, and allowed to measure the temperature inside the Vacuum tubes in 4 different positions. By knowing the internal behavior of the fluid within the device, you can obtain accurate conclusions about the internal process within the collector.

**Key words:** Electronic modules, solar collectors, labview, Arduino

**Fecha de recepción:** 16-04-2019

**Fecha de aceptación:** 14-06-2019

## I. INTRODUCCIÓN

La globalización ha estandarizado el tipo de dispositivos termosolares, lo que vuelve fundamental el poder conocer el comportamiento termodinámico de prototipos o nuevos productos que aparecen en el mercado u obtener datos experimentales en investigación científica (1), siendo necesario el desarrollo de equipamiento adecuado para monitorear y validar el funcionamiento de dichos dispositivos (2). El empleo de dispositivos electrónicos para dicho fin es indispensable, los mismos que tienen sus inicios antes de la década de los 80, cuando el osciloscopio y la banda de papel representaban los métodos más comunes para medir señales en el tiempo (3), con la disminución de los precios de las PC compatibles con tarjetas de adquisición de datos se han convertido en instrumentos infaltables en la mayoría de laboratorios. El poder combinar una alta tasa de adquisición de datos con un software gráfico, hace posible diseñar un sistema complejo de adquisición con análisis de datos en tiempo real y graficas en función del tiempo (4). Al hablar sobre tarjetas como complemento del análisis de datos aparecen necesariamente los software para estudiar e interpretar las señales obtenidas por dichos dispositivos, uno de éstos es Labview, que es un software de programación gráfico desarrollado en 1986 (5), con un entorno que permite el desarrollo de aplicaciones de ingeniería y ciencia, que facilita crear, codificar y visualizar sistemas de ingeniería; combinando adquisición de datos, análisis y herramientas para presentación de resultados (6).

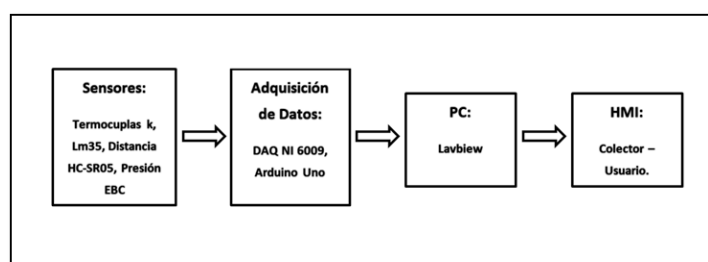
Apoyados en Labview se desarrolló un módulo de pruebas para Calentadores de Agua de tubos al vacío en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH), que permite realizar un monitoreo adecuado y tomar señales específicas de los parámetros más rele-

vantes que influyen directamente en estos equipos, mediante el cual se obtuvo parámetros internos, tales como: la presión con la cual ingresa el agua, la temperatura de entrada y salida y el nivel del agua respectivamente.

Este Módulo trabaja con dos tarjetas de adquisición de datos, una DAQ NI 6009 de la National Instruments con multifunción I/O (input/output), que tiene 8 entradas analógicas simples o 4 diferenciales, con 14 bits de resolución, una tasa de muestreo Máxima de 48 kS/s (kilo samples per second), 2 salidas análogas con una resolución de 12 bits, a 150 Hz, 12 pines Digitales I/O, un contador de 32 Bits (7); y una tarjeta ARDUINO UNO Atmega328p, tiene 14 entradas Digitales I/O, de los cuales 6 pueden ser usados como salidas PWM (Pulse Width Modulation ), 6 entradas análogas, un cristal de cuarzo con una frecuencia de 16 MHz. (8). Tanto la tarjeta Arduino como la DAQ se comunican al PC mediante una conexión serial, y disponen de una interface propia a su sistema (9).

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

El banco de pruebas para colectores solares de tubos al vacío está conformado por diferentes etapas; en la primera etapa se encuentran varios elementos físicos de medición y accionamiento, la segunda etapa hace referencia a la adquisición de señales, la tercera está dedicada al tratamiento de la información obtenida mediante software, y última es la interfaz entre el dispositivo implementado y el usuario; tal como se muestra en la figura 1.



**Figura 1.** Diagrama de Bloques del proceso que gobierna el funcionamiento del Sistema

La información adquirida por medio de los sensores fue ingresada a LABVIEW (figura 2), software de la empresa National Instruments, para su procesamiento, este programa es un software de programación gráfico que permite trabajar con señales provenientes de medios externos, hacia la PC; crear rutinas de trabajo, realizar procesos, acondicionamientos de señales y sobretodo control basado en algoritmos programados creando subprogramas que faciliten los procesos principales (10).

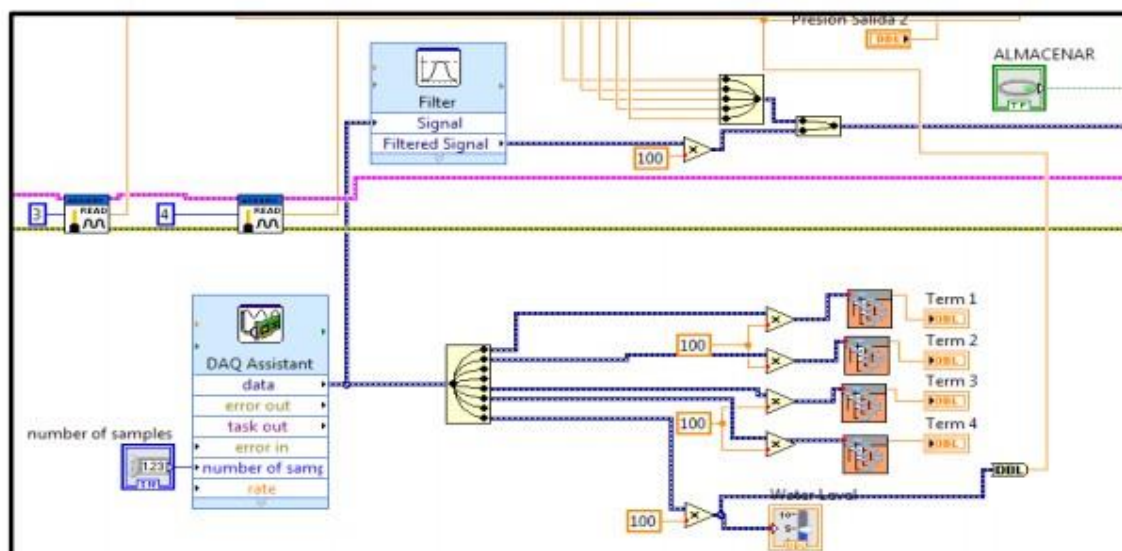


Figura 2. Programa desarrollado en Labview

Se realizó un procesamiento de señales mediante estructuras de programación para realizar un control de datos adquiridos, usando un filtro pasa bajo con una frecuencia de corte de 2 Hz (11), se estableció el tiempo y la frecuencia de muestreo (figura 8), posterior a esto se realizó la conexión a una base de datos para el registro de la información obtenida, y el diseño de un HMI para la visualización del funcionamiento del sistema. En cuanto a los datos de temperatura, no se requiere de una tasa alta de conversión debido a que el cambio del fenómeno físico es lento. El filtro trabaja con señales positivas debido a las condiciones en las cuales va a trabajar el sensor, razón por la cual no se esperan señales negativas en el proceso. Los principales elementos físicos son: sensores de temperatura, cuatro termocuplas tipo K y cinco LM35, un sensor de distancia ultrasónico HC-SR05, un transistor de presión EBC, (92050 / PT124B-210); una electrovál-

vula UEETEK, todos estos sensores colocados en un colector solar de tubos al vacío, mientras que como plataforma de software se usó Lavbiew. Para extraer la señal de los sensores e ingresarlas al computador para su posterior análisis, se emplearon dos tarjetas de Adquisición.

Los sensores de temperatura en los tubos se conectaron a la Tarjeta DAQ NI6009, que convierte el voltaje que recibe en sus puertos a un valor digital; la velocidad de conversión de estos valores se configuran en S/s (Samples por segundo), como se muestra en el diagrama de bloques del proceso que se indica en la figura 1.

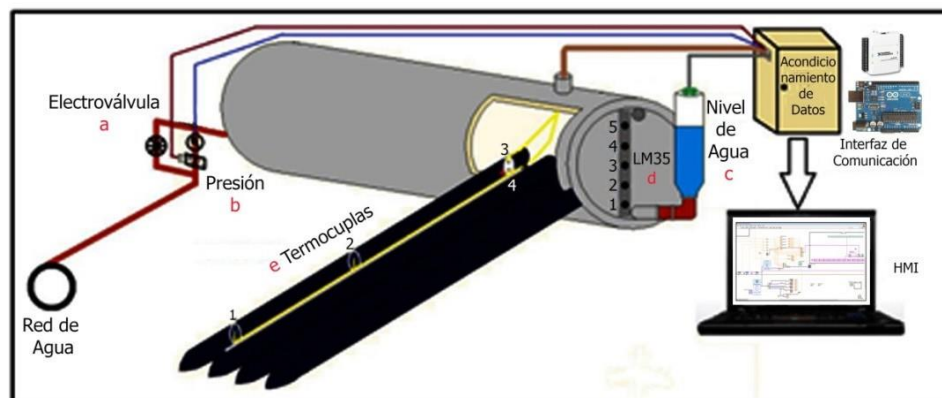


Figura 3. Representación del sistema implementado: a) posición de la electroválvula, b) sensor de presión, e) termocuplas, d) los LM 35, c) nivel de agua; el sistema de recolección y acondicionamiento de datos, y su envío a la PC.

La posición de los sensores fue crítica debido al fin para el cual se diseñó el banco de pruebas, el tanque de almacenamiento de agua se formó con dos recipientes de acero inoxidable separados por una capa de poliuretano a una distancia de 10 cm, cuyo diámetro interno y externo son 55 y 45 cm respectivamente.

En el interior del tanque se ubicaron 5 sensores de temperatura LM35, su ubicación exacta se indica en la figura 3, cubiertos por una barra de silicona de 1.2 cm de diámetro y 45 cm de longitud, asegurando que la parte superior del sensor esté en contacto con el fluido, los sensores se ubicaron a una distancia de 8.75 cm entre sí, dejando un espacio libre de 5 cm en las partes superior e inferior de la barra, el rango de medición es de  $-55^{\circ}\text{C}$  hasta  $150^{\circ}\text{C}$ , con una respuesta de salida lineal de  $\pm 10 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ .

El sensor de presión tiene un rango de 0 - 100 PSI, que tiene una precisión de 0,5% F.S, tiene una alimentación de 24VDC y tiene una conexión a Proceso de 1/4" NPT (12), su posicionamiento se indica en la figura 3 y la figura 4.



Figura 4. Colocación del sensor de presión.

La respuesta de salida de este sensor es lineal y directamente proporcional a la presión aplicada; por otra parte, considerando que el rango de este sensor es de 4 a 20 mA que corresponden a 0 y 100 PSI respectivamente, fue necesario acondicionar la señal de salida de corriente a

voltaje para lo cual se usó una resistencia de 500 ohms, obteniendo de esta manera la entrada de voltaje deseada en la tarjeta de adquisición, como se muestra en la figura 5.

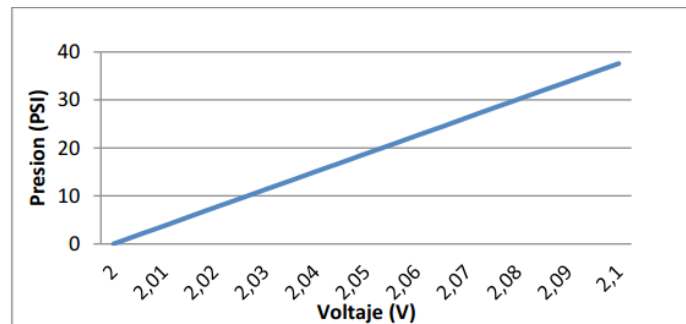


Figura 5. Gráfica voltaje vs presión de acuerdo a la señal obtenida en el sensor de presión

El nivel del agua en el interior del tanque fue monitoreado empleando un sensor ultrasónico HC-SR05, para lo cual fue necesario incorporar un subsistema con una toma de salida de agua, la misma que alimenta un recipiente externo que por el principio de presiones mantiene la misma altura que la altura del agua al interior del tanque, figura 4, (13), este sensor se ubicó en la parte superior del recipiente a 5 cm del nivel máximo de agua; su funcionamiento consiste en el envío de una onda ultrasónica que rebota en el agua y se mide el tiempo que tardó la señal en retornar al sensor, del cual se obtiene la distancia, figura 6.

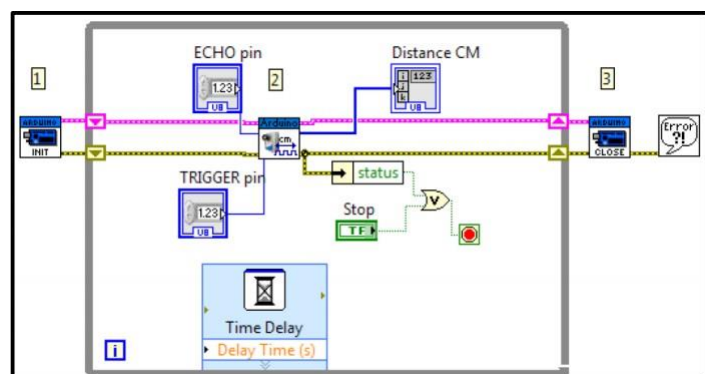


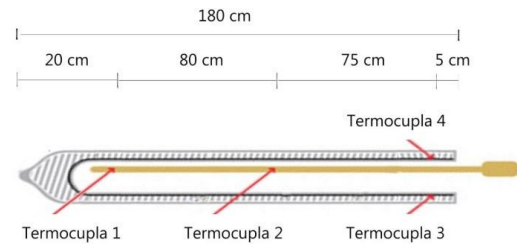
Figura 6. Programación de la lectura del sensor de distancia para determinar el nivel de agua, desarrollado en Labview.

Cada tubo de vidrio está constituido por dos tubos de vidrio sellados al vacío (figura 7), con un espesor de 2 mm cada uno; el tubo exterior tiene una mínima reflexión a los rayos de luz y el tubo interior está cubierto por una capa de pintura absorbente de Nitrato de Aluminio Pulverizado (14), que transforma la energía solar en energía calorífica. Los tubos evacuados tienen una longitud de 180 cm. Se colocaron cuatro termocuplas tipo K como indica la figura 8, para monitorear la temperatura interna en los

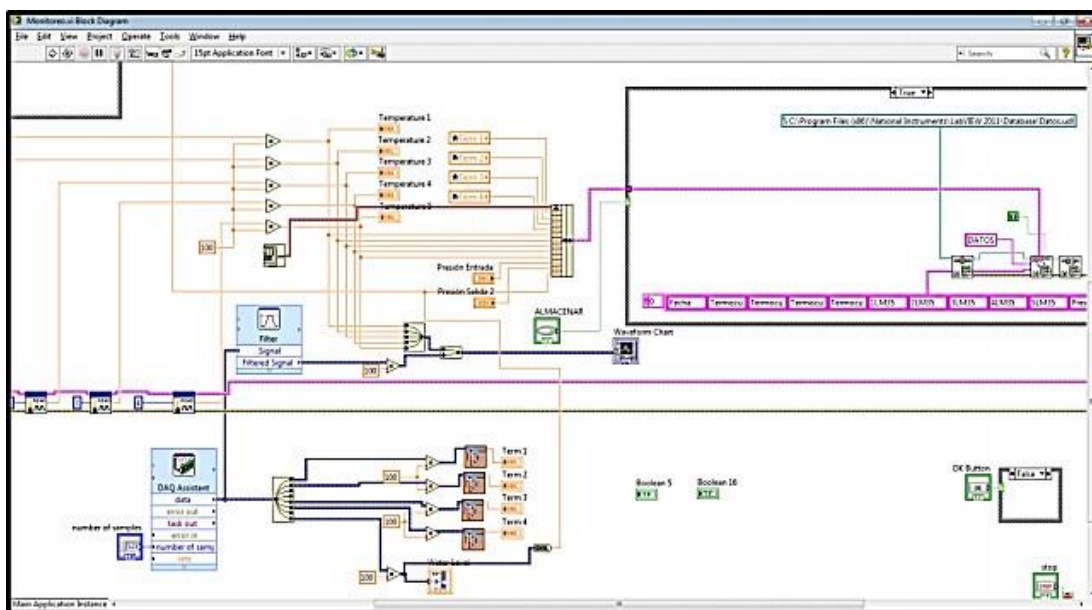
tubos, la primera se ubicó a una distancia de 160 cm dejando 20 cm libres en la parte inferior del tubo, la segunda se ubicó a 80 cm y a 5cm de la parte abierta del tubo se ubicaron la tercera y cuarta, su ubicación se muestra en la figura 8, mientras que la programación para adquirir las señales de estos sensores se muestra en la figura 9.



**Figura 7.** Partes y componentes de tubos de vidrio de colectores.



**Figura 8.** Ubicación de las Termocuplas en los tubos de vacío



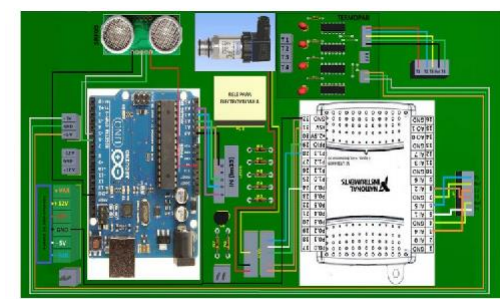
**Figura 9.** Programa para adquirir las señales de las Termocuplas desarrollado en Labview.

El control del llenado de agua en el tanque se realizó con la señal que envía el sensor de nivel a través de la DAQ, en tiempo real, hacia la electroválvula UEETEK de 12 voltios (15), el mismo que indica cuando el sensor supera el nivel máximo de agua permitido en el interior del tanque. Adicionalmente se implementó una fuente para abastecer de energía a cada sensor y las tarjetas de adquisición, además se instaló un sistema de ventilación para evitar el calentamiento de los dispositivos electrónicos y los circuitos en las placas, asegurando un correcto funcionamiento

de cada uno. La conexión física de los sensores se la realizó mediante una placa electrónica, que tiene puertos de entrada para las salidas de los sensores, así como puerto de salida para la alimentación de los diferentes dispositivos; a su vez también aloja los diferentes circuitos integrados necesarios para el funcionamiento de los sensores y actuadores (16). Uno de éstos circuitos es el circuito AD595,

que permite linealizar la señal obtenida de las termocuplas tipo K (17); la placa tiene indicadores de luz LED's para comprobar la conexión de los sensores.

La placa contiene canales para el paso de señales eléctricas que llevan los datos de información de los sensores de presión, temperatura y nivel, desde la entrada al módulo hasta los pines de conexión de las tarjetas de adquisición: DAQ NI 6009 y Arduino, y una fuente de alimentación diseñada específicamente para los dispositivos electrónicos dentro del módulo, como se indica en la figura 10.



Por su parte las tarjetas de adquisición reciben toda la información, las mismas que convierten, acondicionan y linealizan, en caso de ser necesario, la información adquirida, para posteriormente enviar la información a la PC para su procesamiento y posterior visualización y control mediante un HMI, como se muestra en la figura 11.

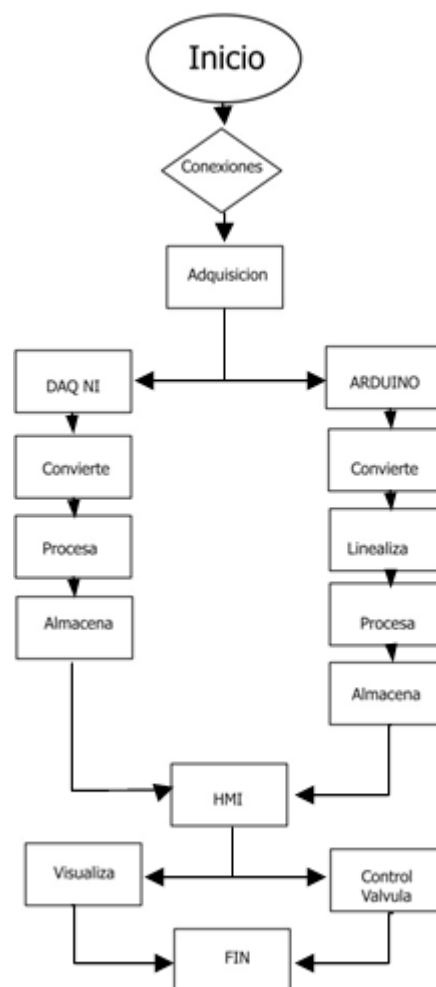


Figura 11. Diagrama de Flujo de las señales del Sistema

### Linealización de la señal de las termocuplas

En la Figura 12. se observa que la diferencia en la medida calculada entre las termocuplas y la temperatura real, se incrementa a medida que el fenómeno físico incrementa su valor a valores extremadamente altos, superando los 600 ° C, o por el contrario si disminuyen bajo 0.

| Grados | AD595 Out | Sistema no Lineal |                    | Lineal  | Sistema Lineal |                 |
|--------|-----------|-------------------|--------------------|---------|----------------|-----------------|
|        |           | Error             | Error(%) No lineal |         | Error          | Error(%) Lineal |
| -200   | -145,4    | 54,6              | 27,30%             | -200    | 0              | 0,00%           |
| -180   | -137      | 43                | 23,89%             | -181,8  | 1,8            | 1,00%           |
| -160   | -126,9    | 33,1              | 20,69%             | -160    | 0              | 0,00%           |
| -140   | -115,2    | 24,8              | 17,71%             | -141,1  | 1,1            | 0,79%           |
| -120   | -102,1    | 17,9              | 14,92%             | -120    | 0              | 0,00%           |
| -100   | -87,6     | 12,4              | 12,40%             | -100,79 | 0,79           | 0,79%           |
| -80    | -71,9     | 8,1               | 10,13%             | -80     | 0              | 0,00%           |
| -60    | -55,2     | 4,8               | 8,00%              | -60,58  | 0,58           | 0,97%           |
| -40    | -37,5     | 2,5               | 6,25%              | -39,99  | 0,01           | 0,02%           |
| -20    | -18,9     | 1,1               | 5,50%              | -20,14  | 0,14           | 0,70%           |
| -10    | -9,4      | 0,6               | 6,00%              | -9,97   | 0,03           | 0,30%           |
| 0      | 0,27      | 0,27              | 0,00%              | 0       | 0              | 0,00%           |
| 10     | 10,1      | 0,1               | 1,00%              | 10,1    | 0,1            | 1,00%           |
| 20     | 20        | 0                 | 0,00%              | 20      | 0              | 0,00%           |
| 25     | 25        | 0                 | 0,00%              | 25      | 0              | 0,00%           |
| 30     | 30        | 0                 | 0,00%              | 30      | 0              | 0,00%           |

Figura 12. Comparación de las señales que se obtienen con las termocuplas antes y después de la aplicación del AD595, empleado para su linealización

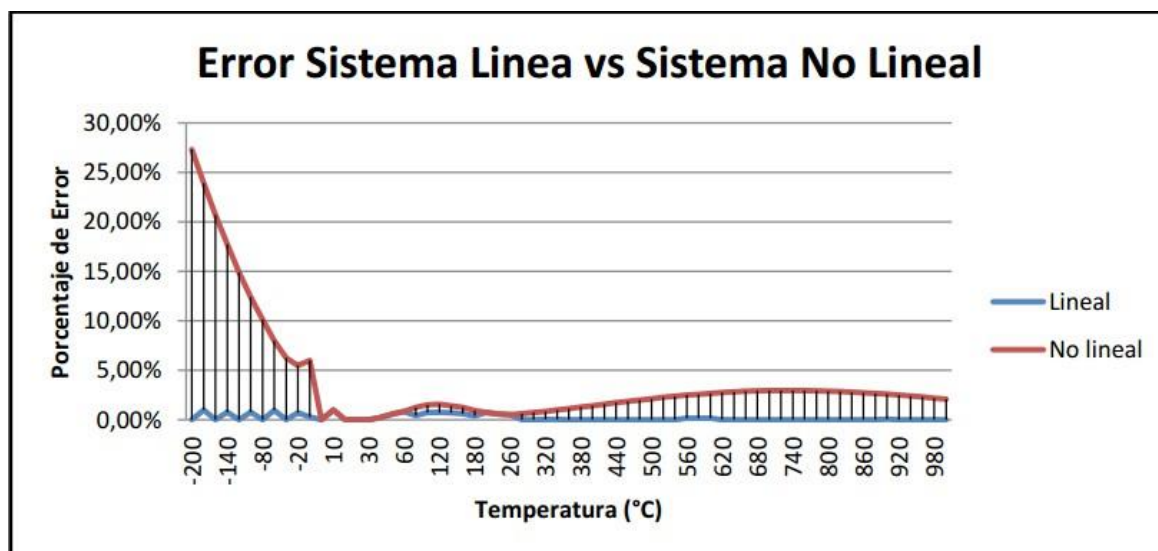


Figura 13. Sistema Lineal vs el Sistema No Lineal

### Base de datos

Labview presenta herramientas de la librería NI\_Database.API.Lvlib que permiten establecer una comunicación entre LABVIEW y MICROSOFT ACCESS, para registrar automáticamente los datos en una Base de Datos. La Interfaz gráfica de este programa permite la creación de un

HMI para el monitoreo de los valores de temperatura en cada uno de los puntos en los cuales están ubicados los sensores, la presión, el Nivel de agua y el control del funcionamiento del programa desarrollado, como indica la figura 14.

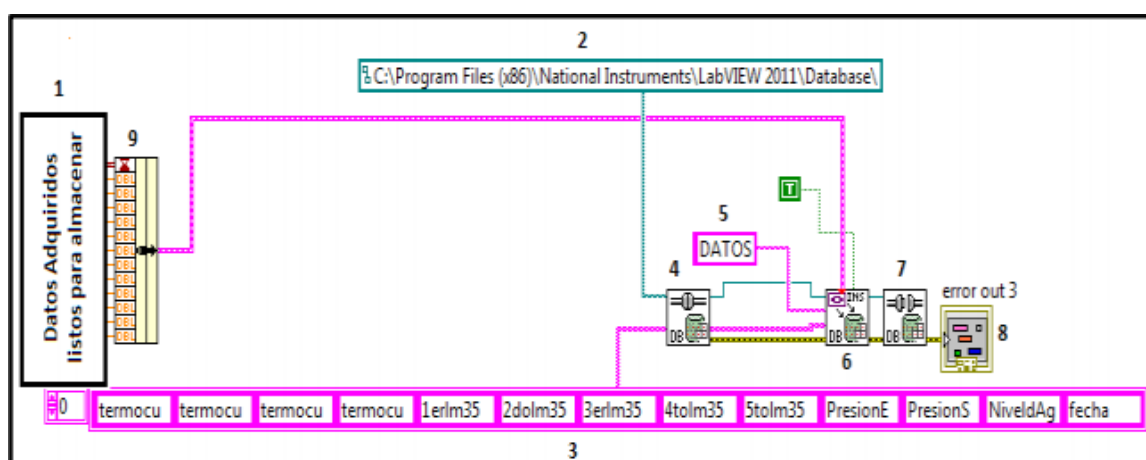


Figura 14. Registro de la información en la Base de Datos

## III. RESULTADOS Y DISCUSIN

### Módulo de pruebas

El sistema permite la adquisición, el monitoreo y el almacenamiento de datos de los sensores ubicados en el calentador solar, las señales de salida de cada sensor, son los datos de entrada para el módulo de pruebas que en su interior aloja las tarjetas de adquisición para el procesamiento de las señales se empleó el software LABVIEW, que permite la creación de un HMI (Interfaz

Humano Máquina) para el monitoreo del sistema y el control del llenado del tanque, mientras que para el almacenamiento de datos obtenidos se creó una base de datos con registros completos, empleando un canal de comunicación entre LABVIEW y MICROSOFT ACCESS, para su posterior análisis. Se configuró una conexión entre el sistema de adquisición y un programa de almacenamiento para el regis-

tro automático de los valores en una base de datos, en este caso se usó MICROSOFT ACCESS. Posterior al al-

macenamiento en la base de datos externa a labview, se realizó la programación necesaria para extraer los datos y poder visualizarlos en una pantalla (figura 15).

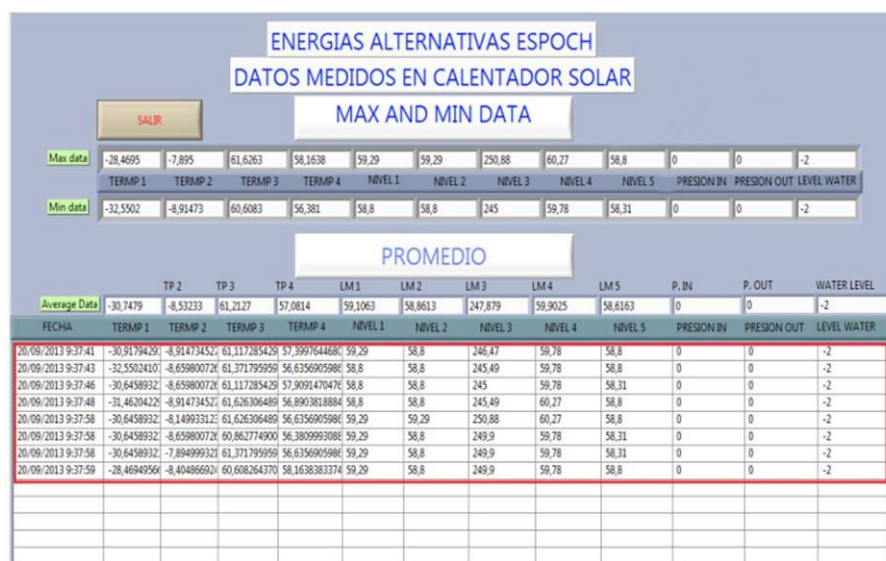


Figura 15. Visualización de Datos almacenados, en labview.

La figura 16 muestra el HMI diseñado para visualizar los datos de monitoreo y al mismo tiempo

permite controlar las opciones que presenta el software: el almacenamiento y la visualización.

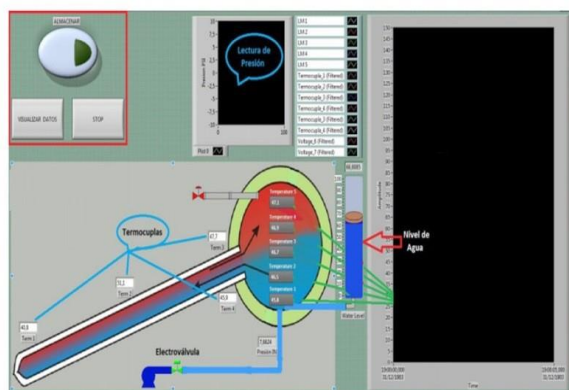


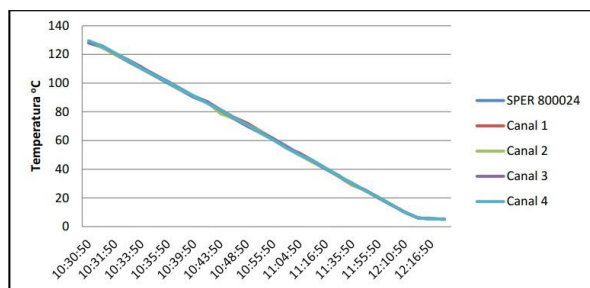
Figura 16. HMI implementado para la visualización del funcionamiento del sistema.



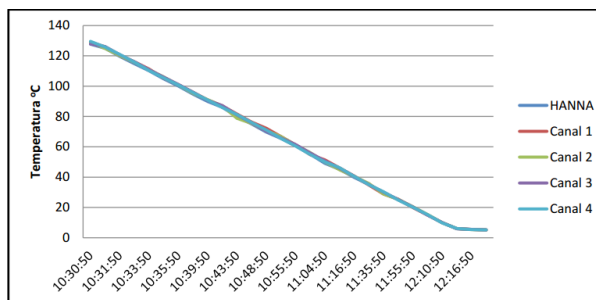
Figura 17. Sistema implementado y en funcionamiento.

**Discusión:** Validación del sistema. La validación de la información recolectada se realizó mediante una comparación del funcionamiento obtenido con el sistema implementado y el funcionamiento con otros dispositivos. Para la medición de la variable temperatura en el interior de los tubos de vidrio, a través de las 4 termocuplas tipo K, se eligió como patrón de comparación el dispositivo Sper Scientific 800024 Chan-

nel Datalogging Thermometer, que muestra datos de 4 sondas termopar de tipo K, J, E o T simultáneamente, en una pantalla LCD multilínea y retroiluminada, tiene una respuesta rápida con alta precisión, graba y almacena hasta 16,000 puntos de datos en cada uno de los 4; tiene comunicación con cable bidireccional con puerto USB y software gráfico y posee certificado de cumplimiento trazable, (18), adicionalmente se realizó una segunda comparación con el equipo HANNA de características similares, ejecutando varias pruebas en las mismas condiciones simultáneamente, los resultados se indican en la figura 18.



**Figura 18.** Comparación en la lectura de temperatura en los tubos con el sistema desarrollado vs Sper Scientific 800024.

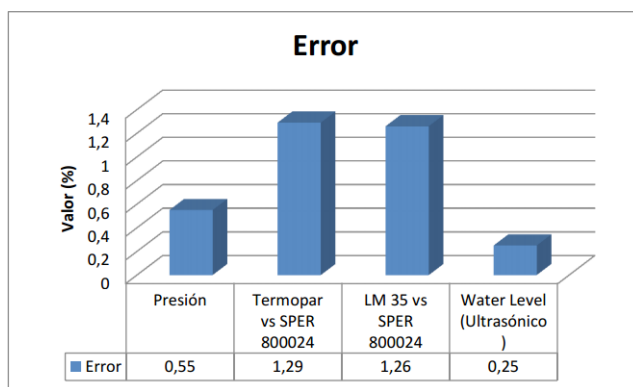


**Figura 19.** Comparación en la lectura de temperatura del sistema desarrollado vs HANNA

### Errores en la adquisición.

Para establecer el margen de error se usó un equipo eficiente y calibrado, de referencia, para cada uno de los parámetros que mide el módulo de pruebas. Se debe tener en cuenta que cada equipo tiene un error

propio, el mismo que viene indicado en la hoja de datos de cada elemento electrónico. Para determinar el error del sistema se hizo un análisis del promedio de errores presentado por cada sensor implementado, tal como se indica en la Figura 20.



**Figura 20.** Margen de error en la medición obtenida con el sistema implementado.

## IV CONCLUSIONES

El banco de pruebas implementado permite obtener información sobre el desarrollo del proceso térmico que se produce dentro de los colectores solares de tubos al vacío, permitiendo analizar el funcionamiento de dichos dispositivos en nuestro país. Teniendo en cuenta que estos equipos fueron diseñados con las características geográficas y climáticas de otros países, mediante la presente investigación se puede estudiar su comportamiento real en un ambiente específico, permitiendo a futuro planear un posible rediseño de acuerdo a los resultados obtenidos con nuestras condiciones climatológicas.

El dispositivo implementado presenta respuestas en tiempo real, mientras que los dispositivos HANNA Y SPER CIENTIFIC 800024 miden el fluido cada 4 segundos, por su parte la adquisición de datos en puntos estratégicos del colector solar y en tiempo real, permiten al usuario

generar un análisis eficiente del proceso.

El dispositivo incrementa su error al someterse a rangos de temperatura extremadamente elevados o sumamente bajos, y por el contrario trabaja perfectamente en rangos de temperatura entre los 100 y -50 grados centígrados, de manera que para que trabaje en rangos superiores o inferiores se debería realizar un ajuste en la sensibilidad de los sensores.

## Referencias

1. Ortiz J, Masera O. La Ecotecnología en México. México: IMAGIA; 2014. p. 9-25.
2. Muhammad R. Electrónica de potencia: Circuitos, dispositivos y aplicaciones. Prentice Hall Hispanoamericana SA; 2004-2005.
3. Mandado E, Mariño P. Instrumentación Electrónica. Barcelona, España: MARCOMBO, S.A.; 1995. p. 5-26.
4. Bogdan M, Panu M, Viorel A. Teaching data acquisition on a virtual laboratory, the 4th Balkan Region Conference on Engineering Education. ISSN 1843-6730. 2007 Jul 12-14; Sibiu.
5. Lajara J, Pelegrí J. Labview: entorno gráfico de programación. Barcelona, España: MARCOMBO, S.A.; 2011. p. 21-47.
6. National Instruments. User Guide and support. National Instruments Corp.; 2015 [cited 2015]. Available from: <http://www.ni.com/labview/esa/>
7. National Instruments. Datasheet DAQ. National Instruments; 2016 [cited 2016]. Available from: <http://www.ni.com/pdf/manuals/375296a.pdf>
8. Arduino. Datasheet Arduino; 2016 [cited 2016]. Available from: <https://www.arduino.cc/en/Main/ArduinoBoardUno>
9. Patiño A. Diseño y elaboración de la guía para sistemas digitales con Arduino Uno R3. Pereira, Colombia; 2014 [cited 2014]. Available from: <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/handle/11059/4342>
10. National Instruments. User Manual and Specifications. National Instruments Corp.; 2018 [cited 2018]. Available from: <http://www.ni.com/es-cr/shop/labview/how-do-i-use-labview-to-design-smart-machines>
11. Ballesteros D. Aplicación de la transformada wavelet discreta en el filtrado de señales bioeléctricas. Umbral Científico. 2004;1692-3375:92-8.
12. Sitio solar. Los colectores solares de tubo de vacío. Sitio solar; 2018 [cited 2018]. Available from: <http://www.sitiosolar.com/los-colectores-solares-de-tubo-de-vacio/>
13. Industrial pressure Transmitter. Industrial pressure Transmitter; 2018 [cited 2018]. Available from: [http://www.electricasbogota.com/pdf/92050\\_92061.pdf](http://www.electricasbogota.com/pdf/92050_92061.pdf)
14. Microsystems engineering. Datasheet ultrasónico HC-SR05; 2018 [cited 2018]. Available from: [http://riobotics-test.weebly.com/uploads/9/3/0/9/9309609/medidor\\_ultrasonico\\_srf05.pdf](http://riobotics-test.weebly.com/uploads/9/3/0/9/9309609/medidor_ultrasonico_srf05.pdf)
15. Amazon; 2017 [cited 2017]. Available from: [https://www.amazon.es/UEETEK-pulga-da-v%C3%A1lvula-solenoid-el%C3%A9ctrica/dp/B06XDCSZ5M/ref=sr\\_1\\_4?ie=UTF8&qid=1531500904&sr=8-4&keywords=12v+electrovalvula](https://www.amazon.es/UEETEK-pulga-da-v%C3%A1lvula-solenoid-el%C3%A9ctrica/dp/B06XDCSZ5M/ref=sr_1_4?ie=UTF8&qid=1531500904&sr=8-4&keywords=12v+electrovalvula)
16. Serna A, Ros F, Rico J. Guía práctica de sensores. España: Creaciones Copyright SL; 2010. p. 43-51.
17. Ortiz F, Cruz R, Correa R. Medición en línea de la temperatura de una muestra en una cavidad de microondas. Rev Fac Ing Univ Antioq. 2010;(52):123-33 [cited 2019 Feb 14]. Available from: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-62302010000200011&lng=en&tlng=pt](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-62302010000200011&lng=en&tlng=pt)
18. Sper Cientific. Datasheet Channel Datalogging Thermometer. Environmental Measurement Instruments; 2016 [cited 2016]. Available from: [https://www.sperdirect.com/scart/public/database/repository/other/Instruction\\_Manuals/800024-i.pdf](https://www.sperdirect.com/scart/public/database/repository/other/Instruction_Manuals/800024-i.pdf)

# Perfiles

