

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

Nº 5 Julio - Diciembre 2013

Revista Tecnocientífica URU



Universidad Rafael Urdaneta

años
40
de futuro
1973-2013

Revista Tecnocientífica URU

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

2013© Fondo Editorial Biblioteca Universidad Rafael Urdaneta
Facultad de Ingeniería
Maracaibo, Venezuela

Portada: Lcda. Luz Elena Hernández
Diseño y maquetación: Impresos Grafifor, C.A.

SE ACEPTAN CANJES

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



Revista Tecnocientífica URU

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

Comité Editorial

Dra. Laugeny Díaz	Ing. Carlos Belinskif
Ing. Alfredo Villalobos	Ing. Lenín Herrera
Dr. Edixon Gutiérrez	Ing. Nerio Villalobos
Ing. Augusto Galo	
Dra. Susana Salinas	
Editora-Jefe	
Br. Andrea Barrios	
Asistente Editorial	

Comité de Asesores

MSc. Oscar Urdaneta (Venezuela)	Dra. Anali Machado (Canadá)
Dr. Shyam Kalla (India)	MSc. Ramón Cadenas (Venezuela)
Dr. César García (Venezuela)	Dr. Maulio Rodríguez (Venezuela)
Dr. José Sarabia (Venezuela)	Dr. Katsuyuki Nishimoto (Japón)
Dr. José Rincón (Venezuela)	Dr. Jorge Sánchez (Venezuela)
MSc. Zulay Mármol (Venezuela)	Dra. Yaxcelys Caldera (Venezuela)
Dra. Cateryna Aiello (Venezuela)	Dra. Oladis de Rincón (Venezuela)
Dra. Elba Michelena (Panamá)	Dr. Nelson Márquez (Venezuela)
Dr. Rafael Aracil (España)	Dr. Ramón Cova (Canadá)
MSc. Salvador Conde (Venezuela)	Dr. Mourad E.H. Ismail (Estados Unidos)
Dr. Ever Morales (Ecuador)	Dra. Marinela Colina (Venezuela)
Dra. Nola Fernández (Venezuela)	Dr. Freddy Isambert (Venezuela)
Dr. Helí Lugo (Venezuela)	Dr. Miguel Sánchez (Venezuela)
Dr. Ras Patnaik (Estados Unidos)	Dr. Jorge Barrientos (Venezuela)
Dr. Gerardo Aldana (Venezuela)	Dr. Ernesto Cornieles (Venezuela)

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

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

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

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

Universidad Rafael Urdaneta

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

Ing. Oscar Urdaneta
Decano de la Facultad de Ingeniería

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

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

Ing. Nancy Urdaneta
Directora de la Escuela de Ingeniería Civil

Ing. Arnaldo Largo
Director de la Escuela de Ingeniería Eléctrica

Ing. Nelson Molero
Director de la Escuela de Ingeniería Química

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

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

Arq. Carlos Aguilar
Director de la Escuela de Arquitectura

Contenido

Presentación Presentation	9
Biblioteca de diferenciación automática para la maquina virtual de Java. Automatic differentiation library for the Java virtual machine <i>María Portillo, Nelson Arape y Gerardo Pírela</i>	11
Eficiencia de la semilla moringa oleífera como coagulante orgánico en la remoción de metales en aguas de poca turbiedad Efficiency of the moringa oleifera seeds as organic coagulant for metal removal in low turbidity wastewaters <i>Marielba Más y Rubí, Sedolfo Carrasquero, Daimarys Martínez, Donaldo Gabriel Mejías y Luis Vargas</i>	27
Evaluación de la recuperación de Vanadio y Níquel por lixiviación acida de las cenizas volantes del aceite combustible Evaluation of recovery of vanadium and nickel by acid leaching from oil fly ash <i>César García, Roselis Rosales, Blanca Feijoo, Juan Hernández, José González y Gabriela Carruyo</i>	39
Influencia de la relación de la geometría vertical en el comportamiento estructural de edificaciones aporricadas de concreto armado. Influence of the aspect ratio of vertical geometry on the structural behavior of framed reinforced concrete buildings <i>Oswaldo Russian, Víctor Salazar y Gerardo Gutiérrez</i>	49
Análisis numérico computacional de la distribución de temperaturas en una barra Computational numerical analysis for the temperature distribution in bar <i>Alfredo Villalobos y Antonio Quintero</i>	61
Validación de un método cromatográfico para la determinación de vitamina A en muestras de leche Validation of a chromatographic method for the determination of vitamin A in milk samples <i>Karelen Araujo, Gisela Páez, Zulay Mármol, Elsy Arenas, Ana Cáceres y Cateryna Aiello Mazzarri</i>	69
Índice acumulado	79
Normas para la presentación de artículos	83
Guides for submitting articles	87

Presentación

Las instituciones de educación superior frente al desarrollo

Se puede definir el conocimiento, sin querer ser con ello concluyente, como la percepción que tiene el sujeto de la realidad. Es indudable, que el conocimiento existente ha producido paradigmas científico-tecnológicos que han transformado el proceso de desarrollo de la humanidad en el momento que se produjeron. Como ejemplo puede citarse la revolución industrial apoyada por el vapor y la industria textil, la aparición del acero, la electricidad, los productos químicos, el átomo, la electrónica, la informática, las comunicaciones, entre otras. Entonces, el conocimiento ha sido y será un factor de producción, por lo tanto los procesos de generación y difusión constituyen también un factor de desarrollo.

Ha venido surgiendo una interrogante sobre para quien y para que se produce conocimiento, la búsqueda del conocimiento por el conocimiento mismo o la búsqueda del conocimiento con utilidad pragmática para la sociedad, que busque mejoras en las condiciones de la gente, del ciudadano.

El primer modelo de producción de conocimiento ha sido el modelo encontrado principalmente en las universidades, que responde a prácticas que aseguran los resultados desde el punto de vista científico, considerados como un aporte al conocimiento, a la ciencia. La segunda forma o búsqueda parte de la necesidad de nuevas formas de organización y de producción de conocimiento, ya que no solo son las instituciones universitarias los espacios de producción, sino también otros espacios que responden a las necesidades de la sociedad, con la finalidad de ser útil ya sea a la industria, el gobierno o a la sociedad, realizándose investigación para la solución de problemas.

Ante este panorama surge la inquietud de cual será el papel de las instituciones universitarias. La estructura organizacional actual de las universidades reflejan el modelo de producción de conocimiento que siguen, y en ese mismo sentido, los planes de estudios evidencian ese reflejo. Las facultades han constituido en el esquema organizacional prevaleciente, y la especialización ha constituido la subdivisión del conocimiento; los planes de estudios tienden a una profesionalización de las disciplinas de las ciencias.

Bajo el modelo de la producción de conocimiento con pertinencia social, ya esa producción de conocimiento no solo es competencia de las instituciones universitarias, pues estas investigaciones pueden llevarse también en las industrias, en institutos de investigación, en las instituciones del estado, en empresas consultoras, entre otros. Entonces, para mantenerse competitivas, las instituciones universitarias deben transformarse en instituciones permeables, que les permita establecer relaciones con esas estructuras para hacer uso de esos conocimientos en la solución de los problemas sociales. Esta nueva forma de abordaje de la investigación y generación de conocimiento requiere de una revisión de los planes de estudios universitarios que contemplen las formas de captación de conocimiento producido en otros espacios distintos a los espacios universitarios.

Las universidades seguirán produciendo conocimientos nuevos, reunirán el conocimiento generado por ellas y por otras instituciones, lo organizarán, aplicarán y difundirán. Seguirán dedicándose a la producción de conocimiento básico y aplicado, y también a la investigación en colaboración. Deberán formular un currículo que incluya aptitudes prácticas en la solución de problemas, pues seguirán otorgando títulos y a la formación permanente, incorporando no solo las prácticas tradicionales de enseñanza sino también nuevas técnicas incluyendo las TIC.

Es indudable que en el contexto nacional con problemas económicos y sociales, con necesidades insatisfechas, bajos índices de crecimiento y competitividad, con una creciente dependencia de importaciones en su mayoría asiáticas, se requiere promover una sociedad donde predominen los empleos bien remunerados que satisfagan las necesidades de alimentación, salud, vivienda, educación; para ello se requiere de acciones que contribuyan al desarrollo económico y social, fortaleciendo las capacidades endógenas de la ciencia, la tecnología y la innovación, impulsando la formación en áreas como la ingeniería y la tecnología, estableciendo acuerdos entre gobierno, instituciones de educación superior y sector productivo, mejorando los mecanismos de financiamiento de la investigación, con mayor participación del sector empresarial, así como también con mejoras en los procesos de evaluación de los centros de investigación y de los investigadores con atención a las necesidades del país.

También se hace necesario evaluar la función de la educación, revisando lo que la sociedad espera de ella y lo que está realizando, con miras a contribuir a combatir la pobreza, la violencia, el hambre, las enfermedades, el deterioro de la calidad ambiental, reforzando sus funciones de servicio y mejorando su personal. Las instituciones de educación superior deben asumir el compromiso de ser el centro del pensamiento crítico formulando propuestas alternativas de desarrollo.

Profesor Edixon Gutiérrez
Comité Editorial.

Biblioteca de diferenciación automática para la máquina virtual de Java

María E. Portillo Montiel¹, Nelson Arapé² y Gerardo Pirela Morillo¹

¹Departamento de Computación. Facultad Experimental de Ciencias.
Universidad del Zulia. Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela.
mariaeportillo@fec.luz.edu.ve, gpirela@fec.luz.edu.ve

²Instituto de Cálculo Aplicado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.
Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela. narape@ica.luz.edu.ve

Recibido: 27/07/2012 Aceptado: 21/06/2013

Resumen

Los métodos de optimización juegan un papel fundamental en el diseño de sistemas complejos en ingeniería. Por lo general, los métodos de optimización iterativos requieren el cálculo repetitivo de la matriz Jacobiana, elemento crítico en lo que a eficiencia se refiere. Existen diferentes maneras de obtener la derivada: derivación analítica, requiere gran inversión de tiempo y esfuerzo; diferenciación numérica, método propenso a errores de truncamiento; y diferenciación automática, que permite obtener la derivada de funciones representadas en un programa, implica un tiempo de cómputo razonable y el resultado es preciso. Actualmente, no se dispone de herramientas de diferenciación automática para la máquina virtual de Java. El objetivo de la presente investigación fue desarrollar una Biblioteca de Diferenciación Automática para la máquina virtual de Java. Inicialmente se procedió al estudio de los fundamentos de la diferenciación automática, seleccionando un lenguaje de programación adecuado para la codificación de las clases que conforman la biblioteca. Finalmente, y posterior a la selección de programas diferenciables, se ejecutaron diversas pruebas a fin de documentar la exactitud de los resultados. Al finalizar la presente investigación se cuenta con una biblioteca de diferenciación automática que puede ser incorporada a cualquier proyecto que lo requiera.

Palabras clave: Diferenciación automática, Java, optimización, Jacobiano

Automatic differentiation library for the Java virtual machine

Abstract

Optimization methods play an important role in the design of complex engineering systems. Generally, iterative optimization methods require repetitive computing of the Jacobian matrix, which is critical for efficiency. There are different ways to compute the derivative of a function: analytic differentiation (which supposes great manual effort), numerical differentiation (which is susceptible to approximation and round-up/truncation errors), and automatic differentiation (which allows to compute the derivative of a function coded in a computer program and thus incurs in reasonable computing time and accurate results). There are no readily-available tools for automatic differentiation in Java currently. The main purpose of this research was to develop such a tool in the form of a library for the Java Virtual Machine. First, the authors documented the basics of automatic differentiation in

order to select the most appropriate and suitable tool to code the classes that would eventually conform the library. Then, a few differentiable programs were selected to test the library and document the accuracy and precision of the results. Finally, the authors demonstrated that the resulting automatic differentiation library may be readily used as integral part of any optimization project that so requires, without increasing the computational complexity of the resulting program, yielding a level of accuracy and precision matching and even surpassing that of analytic and numerical methods, and avoiding repetitive computation of the Jacobian matrix.

Key words: Automatic differentiation, Java virtual machine, Java library, optimization, Jacobian matrix

Introducción

La derivada de una función en un punto mide el coeficiente de variación o cambio de dicha función en este punto. Es una herramienta de cálculo fundamental en distintas disciplinas, tales como electricidad, electrónica, termodinámica, mecánica, economía y biología en las cuales resulta de vital importancia no sólo saber que determinada magnitud o cantidad varía respecto a otra, sino conocer cuán rápido se produce dicha variación. Por ejemplo, en el campo de la ingeniería, muchas leyes y otras generalidades se basan en predecibles en las cuales el cambio mismo se manifiesta en el mundo físico, tal es el caso de la segunda ley de Newton, que no está dirigida en términos de la posición de un objeto, sino en su cambio de posición con respecto al tiempo [1].

Existen diferentes maneras de obtener la derivada de una función:

A. Diferenciación Analítica, se utilizan tablas y técnicas bien conocidas del cálculo para obtener la derivada de una función de acuerdo con su definición. Esta es la estrategia de diferenciación más exacta y la precisión de los resultados dependerá de la precisión misma del computador en que se programen tanto la función original como su derivada. Sin embargo, en muchas aplicaciones de ingeniería, como simulación y optimización, es necesario conocer la derivada de funciones muy complejas, cuya solución manual supone gran inversión de tiempo y de esfuerzo en el desarrollo de cualquier proyecto, además de ser una fuente importante de errores.

B. Diferenciación Simbólica, se utilizan técnicas de manipulación de cadenas para transformar la representación textual de la función en la correspondiente representación textual de su derivada; por lo general, se usan técnicas de análisis sintáctico (e.g., traducción dirigida por sintaxis) o lenguajes de programación simbólica para lograr tal transformación. En teoría, la exactitud de los resultados es la misma que la Diferenciación Analítica; sin embargo, los lenguajes de manipulación simbólica pueden llegar a dar tiempos de respuesta altos y devolver la función diferenciada en una expresión innecesariamente compleja, con descomposición de término y sin reducciones o simplificaciones que un humano implementando técnicas analíticas sí pueda aplicar durante los pasos intermedios para controlar la complejidad de la función resultante. Este crecimiento de complejidad en la expresión resultante impacta directamente la precisión de los resultados del programa que calcule dicha expresión (debido a la propagación de errores de cálculo asociado a todo computador) y aumenta proporcionalmente a la composición de funciones en la expresión original (debido a que la diferenciación simbólica aplicaría recursivamente la regla de la cadena de derivación) y a la cantidad de variables de la expresión original (debido a la necesidad de calcular el Jacobiano – o matriz de derivadas parciales).

A. Diferenciación Numérica, Se parte de tablas de valores de la función evaluada en distintos puntos y se calcula, a través de técnicas de aproximación numérica, el valor estimado de la derivada de los mismos puntos. Con técnicas de ajuste de curvas y de interpolación, se puede estimar la derivada de la función en puntos que no estén incluidos en las tablas de valores originales. Sin embargo, a pesar de que los métodos numéricos disponibles se pueden implementar con algoritmos de complejidades computacionales (tanto temporal como espacial) aceptables: polinómicas de bajo grado respecto al tamaño de las tablas de entrada, estos algoritmos son susceptibles a errores de aproximación y precisión inherentes

a no utilizar la función analítica original (sino su representación tabular) y a la propagación natural del error de cálculo asociado a cualquier computador. Esto se ve exacerbado cuando la dimensionalidad de la función original aumenta debido al cálculo de las derivadas parciales.

B. La Diferenciación Automática, Se calcula la derivadas (incluyendo las parciales) de una función en paralelo a la ejecución de un algoritmo que implementa de dicha función. Se basa en el hecho de que cualquier programa de computación que implemente una función vectorial se puede descomponer en una secuencia de asignaciones elementales, siendo cada una trivialmente diferenciable. Combina entonces técnicas simbólicas y técnicas numéricas, evadiendo la transformación simbólica (por lo cual no resulta de evaluaciones de expresiones innecesariamente complejas) así como la inclusión de errores por aproximación; las complejidades computacionales son las mismas que las del algoritmo que implementa la función original, aumentada apenas en un término constante: la cantidad de variables para el cálculo del Jacobiano, la cual es conocida a priori y por lo tanto puede ser despreciada en la notación asintótica de dichas complejidades. Quedando los resultados de esta técnica susceptibles solamente a los errores de propagación de cálculo asociados a cualquier computador, los cuales son bien conocidos y asumidos o tratados en aplicaciones de ingeniería.

Diversas investigaciones se han orientado al desarrollo de herramientas de diferenciación automática; tal es el caso de OpenAD/F [6] y ADIFOR [2] que permiten la evaluación de derivadas definidas por un programa en Fortran; ADIC, que permite aplicar la funcionalidad de la diferenciación automática a programas escritos en ANSI-C [3]; ADOL-C, un paquete para diferenciación automática de algoritmos escritos en C/C++ [4]; ADiJAC, herramienta de diferenciación automática de archivos .class de Java [5], de la cual no es posible obtener el código fuente.

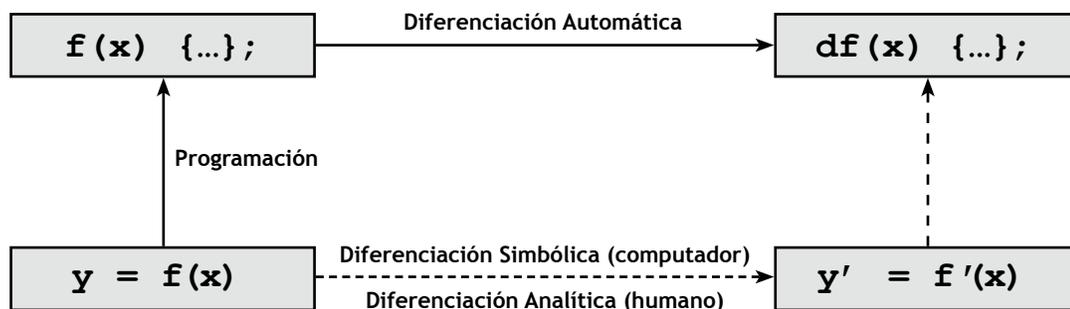
Ello representa un problema por cuanto, en lo últimos años, Java se ha convertido en uno de los lenguajes más utilizados por sus numerosas ventajas para el desarrollo de grandes aplicaciones. Mediante el uso de la máquina virtual de Java (JVM) se ofrece la independencia de plataforma y ello mejora la portabilidad. Además, este lenguaje incorpora una serie de tecnologías tales como manejo de excepciones, subprocesamiento múltiple, invocación de objetos remotos (RMI), servlets.

El objetivo de esta investigación fue desarrollar una solución en lenguaje de programación Java que permita la diferenciación automática. El presente documento presenta los resultados de una solución desarrollada para incorporar diferenciación automática para la JVM.

Técnicas de Diferenciación Automática

La diferenciación automática corresponde a una técnica de diferenciación que consiste en calcular tanto el valor de una función en un punto dado como la derivada de dicha función, a partir de la definición en un lenguaje de programación de dicha función; la figura 1 resume este proceso en contraste con la derivación analítica y simbólica.

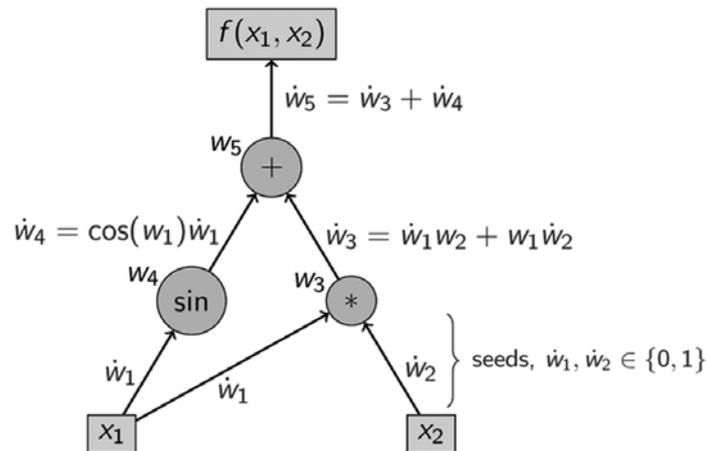
Figura 1. Diferenciación automática



Existen dos técnicas para implementar la diferenciación automática:

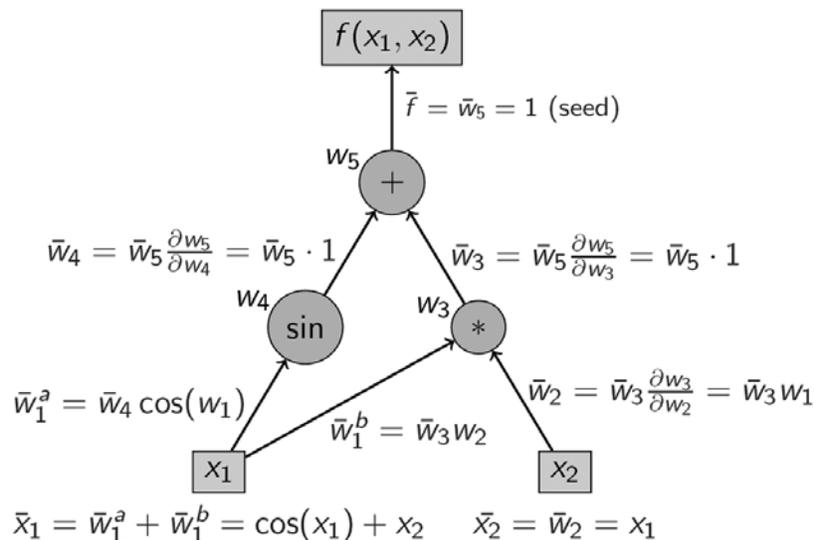
Forward mode: va acumulando las derivadas intermedias obtenidas a través de cálculos repetitivos desde las entradas hasta las salidas. Esto se logra asociando un objeto *gradiente* a cada una de las variables miembro de la función que se desea diferenciar, de tal manera que las derivadas parciales de la función se van acumulando en dicho objeto, esto permite que los valores intermedios de las mismas estén disponibles a lo largo de toda la ejecución del programa; al finalizar se tendrá una variable que almacena el valor de la función evaluada en el punto dado al iniciar el proceso y el gradiente de la función (véase figura 2).

Figura 2. Propagación hacia delante de los valores de las derivadas intermedias



Reverse mode: acumula las derivadas desde la salida hasta la entrada, en dirección opuesta a *forward mode*. Este requiere una inversión del modo de ejecución del programa original, puesto que es preciso completar la evaluación de la función para poder comenzar el cálculo de la derivada; adicionalmente, deben ser almacenados todos los valores obtenidos a partir los cálculos intermedios efectuados, ya que son requeridos para el cálculo de la derivada de la función (véase figura 3).

Figura 3. Propagación hacia atrás de los valores de las derivadas intermedias



Se seleccionó el *forward mode*, como técnica para implementar diferenciación automática por su aparente simplicidad de aplicación y porque, en contraste con lo establecido en la teoría del *reverse mode*, la cantidad de recursos necesarios es menor (la verificación de la validez de esta sentencia escapa al alcance de la presente investigación).

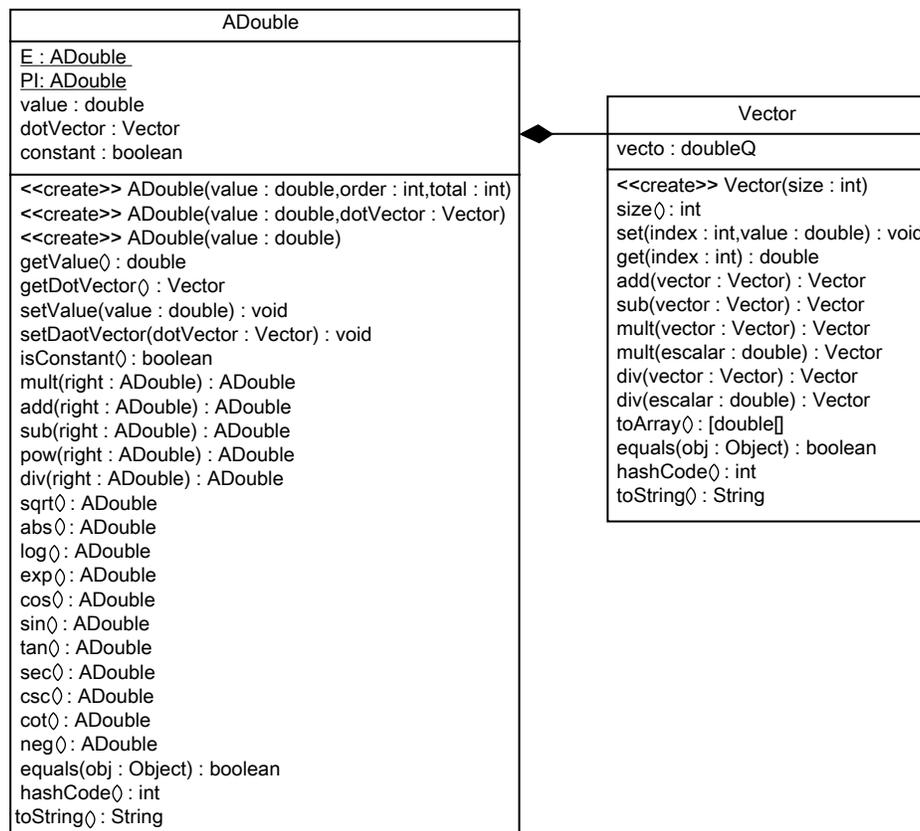
Diseño de la biblioteca

En primera instancia, se desarrolló una clase llamada *ADouble*. Esta clase tiene como atributos: un *double* (*value*); para almacenar el valor correspondiente a la variable que se está declarando y un valor de tipo *Vector* (*dotVector*), para almacenar los valores correspondientes a las derivadas parciales de la función. Adicionalmente han sido definidos dos parámetros de tipo *ADouble* constantes, cuyos valores corresponden a *Math.E* y *Math.PI* respectivamente.

En la Figura 4, puede observarse el diagrama de clases conformado por la clase *ADouble* y la clase *Vector*; nótese que la clase *Vector* corresponde a una clase auxiliar definida por el autor, esta contiene un arreglo de *doubles* y los respectivos métodos para la ejecución de algunas operaciones aritméticas sobre vectores: adición, sustracción, producto y división, requeridas para acumular las respectivas derivadas parciales de $f(x)$. De esta manera, es posible, desde la clase *ADouble*, derivar en forma automática una función multivariable.

El comportamiento de la clase viene dado por los métodos diseñados para cada una de las operaciones matemáticas soportadas. Cada método calcula, no sólo el valor de la función a partir de los datos previamente almacenados en el atributo *value*, sino también las derivadas parciales con respecto a cada una de las variables miembro de la función, éstas se van acumulando en el atributo *dotVector*.

Figura 4. Clases *ADouble* y *Vector*



A continuación se describe un ejemplo de código que utiliza la clase `ADouble` para calcular la función $f(x) = \cos(x_1 + a)/x_2$ y sus respectivas derivadas parciales (Figura 5).

Figura 5. Código ejemplo del uso de la clase `ADouble`

```

1.     ADouble a = new ADouble(1);
2.     ADouble X1 = new ADouble(2.141592654,1,2);
3.     ADouble X2 = new ADouble(2,2,2);
4.     ADouble term1 = X1.add(a);
5.     ADouble term2 = term1.cos();
6.     ADouble term3 = term2.div(X2);
7.     System.out.println("a+X = "+ term1.getValue() +
           " DX= " + term1.getDotVector().get(0)+
           " Da= " + term1.getDotVector().get(1));
8.     System.out.println("X2 = "+ X2.getValue() +
           " DX2 = " + X2.getDotVector().get(1));
9.     System.out.println("cos(a+X1) = "+term2.getValue() +
           " DX1="+ term2.getDotVector().get(0));
10.    System.out.println("cos(a+X1)/X2 = "+ term3.getValue() +
           "DX1=" +term3.getDotVector().get(0) +
           "DX2=" +term3.getDotVector().get(1));

```

Para ilustrar el ejemplo se han asignado un conjunto de valores, una constante $a = 1$, y dos variables $x_1 = 2.141592654$ y $x_2 = 2$.

Inicialmente debe instanciarse un objeto de la clase `ADouble` por cada miembro de la función (líneas 1-3). Sin embargo, la definición varía si corresponde a una variable o a una constante; en la línea 1 puede observarse la definición de una constante puesto que sólo es necesario indicar su valor numérico. En contraste, las líneas 2 y 3 definen las variables involucradas, para ello es necesario indicar el valor numérico, la posición dentro de la función (primera para x_1 y segunda para x_2), además del total de variables que participan en la función, dos en este caso.

Una vez definidas las constantes y variables, se procede a efectuar las operaciones correspondientes (invocando los métodos definidos en la clase `ADouble`) para obtener no sólo las derivadas parciales sino el valor de la función. Para mayor claridad, la función se construyó en partes: *term1*, *term2* y *term3*, siendo este último el objeto que almacena los valores finales. La variable *term1* almacena el valor de $(x_1 + a)$ y su correspondiente derivada; *term2* almacena el valor y la derivada de $\cos(\text{term1}) \equiv \cos(x_1 + a)$; finalmente *term3* calcula el valor y la derivada para $\text{term2}/x_2$, equivalente a $\cos(\text{term1})/x_2 \equiv \cos(x_1 + a)/x_2$, que corresponde a la función $f(x)$.

Las líneas 7-10 imprimen por pantalla los valores correspondientes a cada cálculo efectuado para construir $f(x)$; lo que demuestra que es posible conocer los valores intermedios en cualquier momento de la ejecución de las operaciones necesarias para obtener los valores definitivos de $f(x)$ y $f'(x)$.

Como puede observarse en la línea 10, se imprime el valor de la función y dos valores adicionales, estos corresponden a las derivadas parciales con respecto a x_1 y x_2 respectivamente, que han sido calculadas y almacenadas en el atributo *dotVector*.

Comparación de técnicas de diferenciación

Con la finalidad de comparar la exactitud de los valores obtenidos mediante la derivación automática en Java, se calculó la derivada de la función Branin-Hoo en forma analítica, para posteriormente programarla en Java. Así mismo, se programó la derivada numérica mediante la implementación de diferencias divididas hacia delante, hacia atrás y centrales, los resultados obtenidos con los 5 métodos se muestran en la Tabla 2.

Se ejecutaron las pruebas con 7 puntos; los primeros 3 puntos corresponden a los mínimos de la función evaluada, para los cuales se esperan valores muy cercanos a cero de sus respectivas derivadas, en correspondencia con la definición de puntos mínimos. Los 4 puntos restantes fueron escogidos puesto que, a partir de ellos, se tiene la certeza de que un buen algoritmo de optimización converja a un punto mínimo (en la siguiente sección de detallan las pruebas realizadas).

En la Tabla 2 se han listado los valores correspondientes a la evaluación de la función en cada punto y su correspondiente derivada. Como puede observarse, el valor de la función es el mismo para todos los métodos; por el contrario, el valor de la derivada varía de acuerdo al método empleado. En todos los casos el valor del gradiente obtenido empleando la diferenciación automática en Java es casi exacto con respecto al valor obtenido en forma analítica, lo cual deja claro que con esta técnica se garantiza exactitud en los resultados obtenidos, minimizando el error absoluto a valores iguales o muy cercanos a cero como se ilustra en la Tabla 3.

Tabla 2. Valores de la función Branin-Hoo con Derivación analítica, automática y numérica

Método	F(x)	Gradiente
Punto: [9,42477796076938; 2,475]		
Analítica	[0,39788735772973816]	[-3,5277589537225827E-15; 0,0]
ADouble	[0,39788735772973816]	[-3,5277589537225827E-15; 0,0]
Dif, Div, Adelante	[0,39788735772973816]	[5,5125787268295305E-5; 1,000000082740371E-5]
Dif, Div, Atrás	[0,39788735772973816]	[-5,512574285937432E-5; -1,000000082740371E-5]
Dif, Div, Central	[0,39788735772973816]	[4,4408920985006255E-11; 0,0]
Punto: [3,141592653589793; 2,25]		
Analítica	[0,39851235772973814]	[-0,03899296105751471; -0,049999999999999934]
ADouble	[0,39851235772973814]	[-0,038992961057516096; -0,050000000000000071]
Dif, Div, Adelante	[0,39851235772973814]	[-0,0389388041976968; -0,049990000000061037]
Dif, Div, Atrás	[0,39851235772973814]	[-0,03904711796121063; -0,05001000000226518]
Dif, Div, Central	[0,39851235772973814]	[-0,0389929610794537; -0,0500000000014378]
Punto: [-3,141592653589793; 12,275]		
Analítica	[0,39788735772973816]	[1,175919651240861E-15; 0,0]
ADouble	[0,39788735772973816]	[1,175919651240861E-15; 0,0]
Dif, Div, Adelante	[0,39788735772973816]	[1,0576602926803956E-4; 1,000000082740371E-5]
Dif, Div, Atrás	[0,39788735772973816]	[-1,0576615694368739E-4; -1,000000082740371E-5]
Dif, Div, Central	[0,39788735772973816]	[-1,27675647831893E-10; 0,0]
Punto: [0,0; 10,0]		
Analítica	[35,602112642270264]	[12,732395447351628; 8,0]
ADouble	[35,602112642270264]	[12,732395447351628; 8,0]
Dif, Div, Adelante	[35,602112642270264]	[12,732362432643638; 8,000009999165059]
Dif, Div, Atrás	[35,602112642270264]	[12,732428461958987; 7,999989999518674]
Dif, Div, Central	[35,602112642270264]	[12,73239544730131; 7,999999999341865]
Punto: [-1,0; 3,0]		
Analítica	[37,473372534686355]	[-9,386046437711835; -9,441467880125868]
ADouble	[37,473372534686355]	[-9,386046437711835; -9,441467880125868]
Dif, Div, Adelante	[37,473372534686355]	[-9,386025959656763; -9,441457880399184]
Dif, Div, Atrás	[37,473372534686355]	[-9,386066916050595; -9,44147788075611]
Dif, Div, Central	[37,473372534686355]	[-9,386046437853675; -9,441467880577645]
Punto: [7,0; 12,0]		
Analítica	[134,1125605939252]	[-11,001077310524934; 21,621610136755244]
ADouble	[134,1125605939252]	[-11,001077310524938; 21,62161013675525]
Dif, Div, Adelante	[134,1125605939252]	[-11,001140973121435; 21,621620135192643]
Dif, Div, Atrás	[134,1125605939252]	[-11,001013649547529; 21,621600137677888]
Dif, Div, Central	[134,1125605939252]	[-11,00107731133448; 21,62161013643527]
Punto: [6,0; 10,0]		
Analítica	[98,40571082188518]	[3,418636551411606; 17,797308512660834]
ADouble	[98,40571082188518]	[3,418636551411606; 17,797308512660834]
Dif, Div, Adelante	[98,40571082188518]	[3,418567476387579; 17,797318513146365]
Dif, Div, Atrás	[98,40571082188518]	[3,4187056229484365; 17,797298511368354]
Dif, Div, Central	[98,40571082188518]	[3,418636549668008; 17,79730851225736]

Tabla 3. Error absoluto del gradiente de F(x) obtenido durante la aplicación de cada uno de los métodos

Método	X	Y	Error Absoluto
[9,42477796076938; 2,475]			
Analítica	-3,53E-15	0	
Automatica	-3,53E-15	0	[0;0]
Dif. Div. Adelante	5,51E-05	1,00E-05	[-5,51257872718231E-05;-1,00000008274037E-05]
Dif. Div. Atrás	-5,51E-05	-1,00E-05	[5,51257428558465E-05;1,00000008274037E-05]
Dif. Div. Central	4,44E-11	0	[-4,44124487439599E-11;0]
[3,141592653589793; 2,25]			
Analítica	-0,038992961	-0,05	
Automatica	-0,038992961	-0,05	[1,29757316003065E-15;1,79717352111197E-15]
Dif. Div. Adelante	-0,038938804	-0,04999	[-0,000054156859817904;-9,9999993885963E-06]
Dif. Div. Atrás	-0,039047118	-0,05001	[5,41569036959025E-05;1,00000022661972E-05]
Dif. Div. Central	-0,077985922	-0,1	[0,0389929611013927;0,05000000000028761]
[-3,141592653589793; 12,275]			
Analítica	1,18E-15	0	
Automatica	1,18E-15	0	[0;0]
Dif. Div. Adelante	1,06E-04	1,00E-05	[-0,000105766029266863;-1,00000008274037E-05]
Dif. Div. Atrás	-1,06E-04	-1,00E-05	[0,000105766156944863;1,00000008274037E-05]
Dif. Div. Central	-1,28E-10	0	[1,27676823751544E-10;0]
[0,0; 10,0]			
Analítica	1,27E+01	8,00E+00	
Automatica	1,27E+01	8,00E+00	[0;0]
Dif. Div. Adelante	1,27E+01	8,00E+00	[3,30147080003229E-05;-9,99916504973442E-06]
Dif. Div. Atrás	1,27E+01	8,00E+00	[-0,00003301460730043;1,00004813301524E-05]
Dif. Div. Central	2,55E+01	1,60E+01	[-12,732395447251;-7,9999999986837]
[-1,0; 3,0]			
Analítica	-9,39E+00	-9,44E+00	
Automatica	-9,39E+00	-9,44E+00	[0;0]
Dif. Div. Adelante	-9,39E+00	-9,44E+00	[-2,04780550703276E-05;-9,99972667869997E-06]
Dif. Div. Atrás	-9,39E+00	-9,44E+00	[0,000020478338759844;0,000010000630251028]
Dif. Div. Central	-1,88E+01	-1,89E+01	[9,38604643799547;9,44146788102934]
[7,0; 12,0]			
Analítica	-1,10E+01	2,16E+01	
Automatica	-1,10E+01	2,16E+01	[0;0]
Dif. Div. Adelante	-1,10E+01	2,16E+01	[6,36625964993698E-05;-9,99843739890593E-06]
Dif. Div. Atrás	-1,10E+01	2,16E+01	[-6,36609773998487E-05;9,9990774025116E-06]
Dif. Div. Central	-22,00215462	43,24322027	[11,001077312144;-21,6216101361153]
[6,0; 10,0]			
Analítica	3,418636551	17,79730851	
Automatica	3,418636551	17,79730851	[0;0]
Dif. Div. Adelante	3,418567476	17,79731851	[6,90750240299742E-05;-1,00004855028146E-05]
Dif. Div. Atrás	3,418705623	17,79729851	[-6,90715368296679E-05;1,00012924981741E-05]
Dif. Div. Central	6,837273099	35,59461702	[-3,41863654792441;-17,7973085118539]

Diferenciación automática en optimización

Una de las principales aplicaciones de la diferenciación automática se encuentra en el área de la optimización, en la cual la exactitud de la derivada es crucial para garantizar la convergencia de los métodos empleados en el hallazgo de los mínimos de cualquier función.

Para demostrar la eficiencia en el cálculo de derivadas exactas de la diferenciación automática, se ha seleccionado el algoritmo de optimización conocido como *Levenberg-Marquardt* [8,9]. Este algoritmo proporciona una solución numérica al problema de minimizar una función generalmente no lineal.

El algoritmo de *Levenberg-Marquardt* interpola entre el algoritmo de Newton y el método de descenso más rápido, característica esta que lo hace más robusto puesto que, aunque comience a iterar a partir de puntos muy lejanos al mínimo final, generalmente consigue una solución.

La biblioteca *Commons Math*, distribuida bajo licencia Apache 2.0, proporciona funcionalidades matemáticas relacionadas con estadística, algebra lineal, interpolación, matrices, optimización, entre otros. Entre las clases para optimización que provee se encuentra *LevenbergMarquardtOptimizer*, que utiliza el algoritmo antes descrito para resolver problemas de optimización.

La clase *LevenbergMarquardtOptimizer* tiene una función *optimize* que ejecuta el algoritmo de optimización; esta requiere de objetos diferenciables para ejecutarse, es decir, es preciso definir clases que implementen la interfaz *DifferentiableMultivariateVectorialFunction* (incluida en la misma biblioteca) cuya implementación exige la definición de dos métodos: *value* y *jacobiano*, el primero retorna el valor y el segundo el jacobiano de la función a diferenciar.

Comparación de técnicas de diferenciación con una función bivariada

En la Figura 6 se muestra la definición de una clase para la evaluación de la función de Branin-Hoo (descrita en secciones previas).

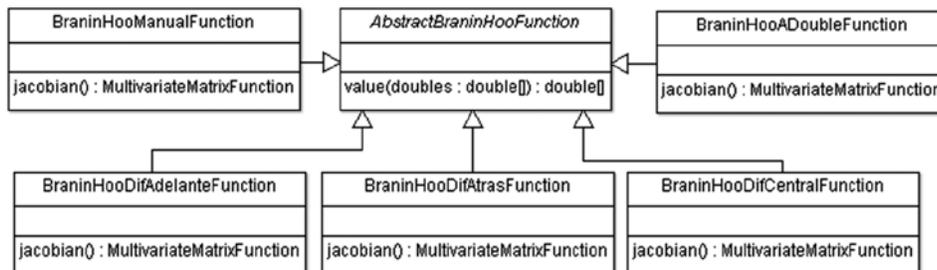
En la línea 1 puede observarse que la clase implementa la interfaz *DifferentiableMultivariateVectorialFunction*, lo cual permite que cualquier objeto de esta clase pueda ser pasado al método *optimize* de la clase *LevenbergMarquardtOptimizer*. Además, la clase es abstracta lo que significa que las clases derivadas deberán implementar sólo el método faltante correspondiente al cálculo del jacobiano.

Figura 6. Clase AbstractBraninHooFunction

```
1. public abstract class AbstractBraninHooFunction
    implements DifferentiableMultivariateVectorialFunction{
2.     public final double[] value(double[] doubles) throws
        FunctionEvaluationException,
        IllegalArgumentException {
3.         double x = doubles[0];
4.         double y = doubles[1];
5.         double term1 = y - (5.1*x*x) / (4*PI*PI) + (5*x)/PI - 6;
6.         term1 = term1 * term1;
7.         double term2 = 10 * (1 - 1/(8*PI)) * cos(x) + 10;
8.         final double res = term1 + term2;
9.         return new double [] {res}; 10.
    } }
```

A partir de la clase *AbstractBraninHooFunction*, fue posible definir 5 clases para implementar los diferentes métodos de diferenciación a fin de ejecutar las pruebas, el diagrama de clases correspondiente puede observarse en la Figura 7.

Figura 7. Diagrama de clases definidas para la ejecución de la Función BraninHoo



En la Figura 8 se muestra la clase *BraninHooManualFunction*, en la cual el jacobiano es calculado a partir de la codificación de la derivada analítica de la función. Obsérvese que no se utiliza la clase *ADouble*. Al ser una clase derivada de la clase *AbstractBraninHooFunction*, implementa el método *ja-*

cobian, este último utiliza la clase interna *Jacobian* (véase líneas 5-18), que es quien tiene definido el método para calcular la derivada.

Figura 8. Clase BraninHooManualFunction

```

1. public class BraninHooManualFunction extends AbstractBraninHooFunction{
2.     public MultivariateMatrixFunction jacobian() {
3.         return new Jacobian();
4.     }
5.     private static class Jacobian implements MultivariateMatrixFunction
6.     {
7.         public double[][] value(double[] doubles) throws FunctionEvaluationException,
8.                                 IllegalArgumentException {
9.             double x1 = doubles [0];
10.            double x2 = doubles [1];
11.            double term2 = ((-10.2*x1)/(4*PI*PI)) +5/PI;
12.            double term3 = (10* (1-(1/(8*PI))) * Math.sin (x1) )*(-1) ;
13.            double dfx = (term1 * term2) + term3;
14.            double dfy = term1;
15.            double[] dfxy = {dfx,dfy};
16.            return new double[][]{dfxy};
17.        }
18.    }

```

Una vez definidas las clases necesarias para pasar la función de Branin-Hoo al optimizador de LevenbergMarquardt, se ejecutaron las pruebas con 4 puntos (los últimos puntos de las pruebas efectuadas en la sección anterior), obteniendo los siguientes resultados.

Tabla 4. Puntos mínimos para la función de Branin-Hoo implementando el algoritmo de optimización de LevenbergMarquardt

Método	Mínimo	F(x)
Punto: (0.0, 10.0)		
Analítica	[-3.141589028919808, 12.274984047878512]	[0.39788735784524937]
ADouble	[-3.141589028918824, 12.274984047875765]	[0.3978873578452494]
Dif. Div. Adelante	[-3.1415636725149994, 12.274872641901215]	[0.39788736509261796]
Dif. Div. Atrás	[-3.141573576279439, 12.274917431899981]	[0.3978873608262052]
Dif. Div. Central	[-3.1415892588546503, 12.274985022849362]	[0.39788735783156226]
Punto: (-1.0, 3.0)		
Analítica	[-3.1415895074733693, 12.274987138363889]	[0.3978873578053574]
ADouble	[-3.141589507473393, 12.274987138364008]	[0.3978873578053574]
Dif. Div. Adelante	[-3.141563406219107, 12.274871470257809]	[0.39788736522870877]
Dif. Div. Atrás	[-3.141575073147592, 12.274924366647962]	[0.39788736032990857]
Dif. Div. Central	[-3.1415887556707682, 12.274982907228726]	[0.397887357862362]
Punto: (7.0, 12.0)		
Analítica	[9.42477785250463, 2.47499742989686]	[0.39788735773593936]
ADouble	[9.424777852504628, 2.4749974298968533]	[0.39788735773593936]
Dif. Div. Adelante	[9.424778812836497, 2.475013675483021]	[0.39788735790457985]
Dif. Div. Atrás	[9.424784188376814, 2.4750156408579103]	[0.39788735803651964]
Dif. Div. Central	[9.424778905178037, 2.475009374574176]	[0.3978873578076021]
Punto: (6.0, 10.0)		
Analítica	[3.1415928484833477, 2.2749986481798175]	[0.3978873577313607]
ADouble	[3.1415928484833473, 2.27499864817982]	[0.3978873577313607]
Dif. Div. Adelante	[3.1415939087661284, 2.2749895101946405]	[0.39788735782949397]
Dif. Div. Atrás	[3.141598236408053, 2.274996311572142]	[0.3978873578834072]
Dif. Div. Central	[3.14159312524573, 2.2749954927839005]	[0.3978873577479403]

Como puede observarse, el punto mínimo de la función obtenido utilizando la diferenciación automática en Java es casi exacto con respecto al punto mínimo obtenido utilizando diferenciación analítica. Ello demuestra la exactitud del resultado, no sólo en la obtención del punto mínimo, sino también en la evaluación de la función (véase columna F(x) en la Tabla 4). El resto de los métodos empleados (dife-

rencias divididas hacia atrás, hacia adelante y centrales) obtienen valores muy cercanos, sin embargo no logran igualar, y mucho menos superar, los arrojados con la diferenciación automática en Java.

Comparación de técnicas de diferenciación de funciones multivariadas

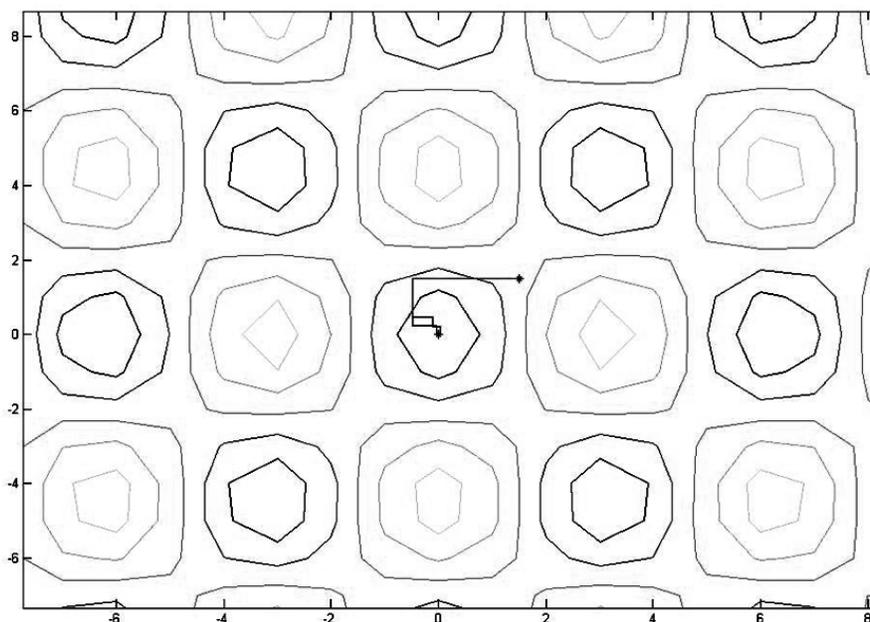
En esta sección se detallan las pruebas realizadas a la biblioteca, también en el área de optimización, esta vez aplicada a tres funciones previamente seleccionadas por su relevancia y frecuente uso en aplicaciones de ingeniería: Griewank, Shubert y Zakharov [7].

En la tabla 5 se listan los resultados obtenidos para la función Griewank, cuyo punto mínimo se ubica en (0,0). Se han tomado como puntos iniciales: (-1.0,-1.0), (1.0,1.0) y (1.5, 1.5); obsérvese que, aun cuando el mínimo obtenido no es exacto, el algoritmo de Levenberg Maquardt se detiene puesto tiene una tolerancia de 1.0e-10. Para los dos primeros puntos el valor obtenido con la Librería de Diferenciación Automática es más exacto que el obtenido con la derivación numérica. No ocurre lo mismo, para el tercero, para el cual el mejor valor es el obtenido en forma numérica. La gráfica 1 muestra a través de curvas de nivel, la trayectoria seguida por el algoritmo de optimización en la consecución del óptimo local resultante para la función Griewank.

Tabla 5. Error absoluto para puntos mínimos hallados de la función Griewank implementando el algoritmo de optimización de LevenbergMarquardt

Método	Mínimo	Error Absoluto
Punto inicial: (-1.0, -1.0)		
Analítica	[-7,33E-06; -1,36E-08]	[7,33E-06;1,36E-08]
ADouble	[2,69E-07; -1,25E-08]	[2,69E-07;1,25E-08]
Punto inicial: (1.0, 1.0)		
Analítica	[7,33E-06; 1,36E-08]	[7,33E-06;1,36E-08]
ADouble	[-2,69E-07;1,25E-08]	[2,69E-07;1,25E-08]
Punto inicial: (1.5, 1.5)		
Analítica	[1,93E-07; 6,46E-07]	[1,93E-07;6,46E-07]
ADouble	[4,55E-06;1,37E-08]	[4,55E-06;1,37E-08]

Gráfica 1. Trayectoria descrita por el algoritmo de optimización en la consecución del óptimo local resultante para la función Griewank

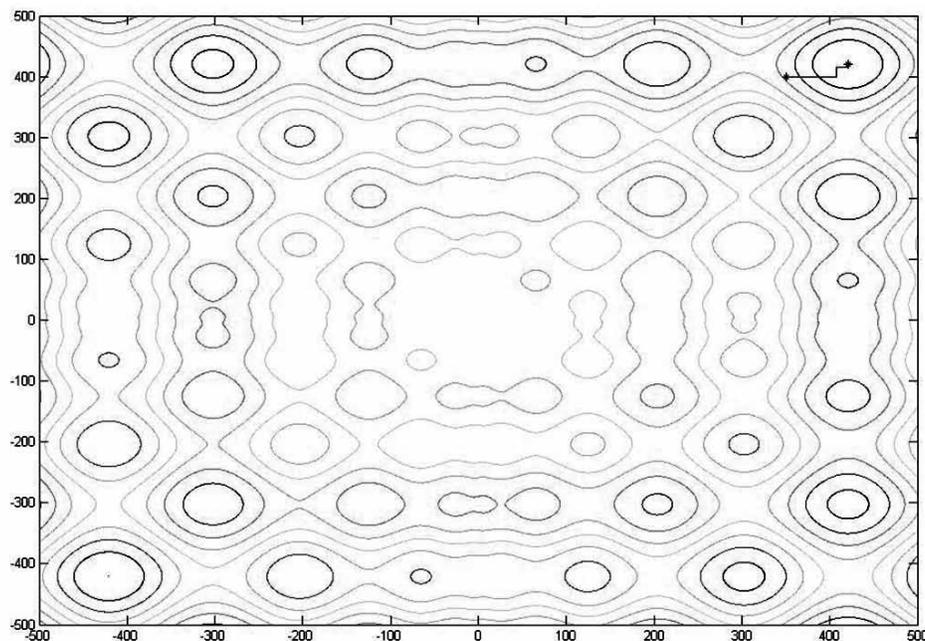


La tabla 6 lista los resultados obtenidos para la función Scwefel cuyo punto mínimo se encuentra en (420.9687, 420.9687). Se tomaron como puntos iniciales: (400, 400), (350, 350) y (350, 400). Para los tres puntos con ambos métodos se obtienen los mismos resultados, con lo que se valida la exactitud de los resultados arrojados por la biblioteca diseñada. La gráfica 2 muestra a través de curvas de nivel, la trayectoria seguida por el algoritmo de optimización en la consecución del óptimo local resultante para la función Scwefel.

Tabla 6. Error absoluto para puntos mínimos hallados de la función Schwefel implementando el algoritmo de optimización de LevenbergMarquardt

Método	Mínimo	Error Absoluto
Punto inicial: (400, 400)		
Analítica	[4,21E+02;4,21E+02]	[4,66E-05;4,66E-05]
ADouble	[4,21E+02;4,21E+02]	[4,66E-05;4,64E-05]
Punto inicial: (350, 350)		
Analítica	[4,21E+02;4,21E+02]	[4,64E-05;4,64E-05]
ADouble	[4,21E+02;4,21E+02]	[4,64E-05;4,64E-05]
Punto inicial: (350, 400)		
Analítica	[4,21E+02;4,21E+02]	[4,62E-05;4,64E-05]
ADouble	[4,21E+02;4,21E+02]	[4,62E-05;4,64E-05]

Gráfica 2. Trayectoria descrita por el algoritmo de optimización en la consecución del óptimo local resultante para la función Schwefel



Finalmente, las tablas 7 y 8 listan los resultados de las pruebas para las funciones Zakharov y Power Sum, respectivamente. En estas se repite el patrón observado para la función Scwefel: se obtuvieron los mismos resultados con ambos métodos. Vale la pena acotar que para la función PowerSum se ha trabajado con 4 variables, lo que indica la funcionalidad de la biblioteca diseñada para más de dos dimensiones. La gráfica 3 muestra a través de curvas de nivel, la trayectoria seguida por el algoritmo de optimización en la consecución del óptimo local resultante para la función Zakharov. No se generaron curvas de nivel para PowerSum por la alta dimensionalidad de la misma, lo cual dificulta su visualización.

Tabla 7. Error absoluto para puntos mínimos hallados de la función Zakharov implementando el algoritmo de optimización de LevenbergMarquardt

Método	Mínimo	Error Absoluto
Punto inicial: (0, 10)		
Analítica	[0,00E+00;4,46E-67]	[0,00E+00;4,46E-67]
ADouble	[0,00E+00;4,46E-67]	[0,00E+00;4,46E-67]
Punto inicial: (50, 50)		
Analítica	[6,12E-67;-2,81E-66]	[6,12E-67;2,81E-66]
ADouble	[6,12E-67;-2,81E-66]	[6,12E-67;2,81E-66]
Punto inicial: (-5, 6)		
Analítica	[-6,15E-67;1,23E-67]	[6,15E-67;1,23E-67]
ADouble	[-6,15E-67;1,23E-67]	[6,15E-67;1,23E-67]

Gráfica 3. Trayectoria descrita por el algoritmo de optimización en la consecución del óptimo local resultante para la función Zakharov

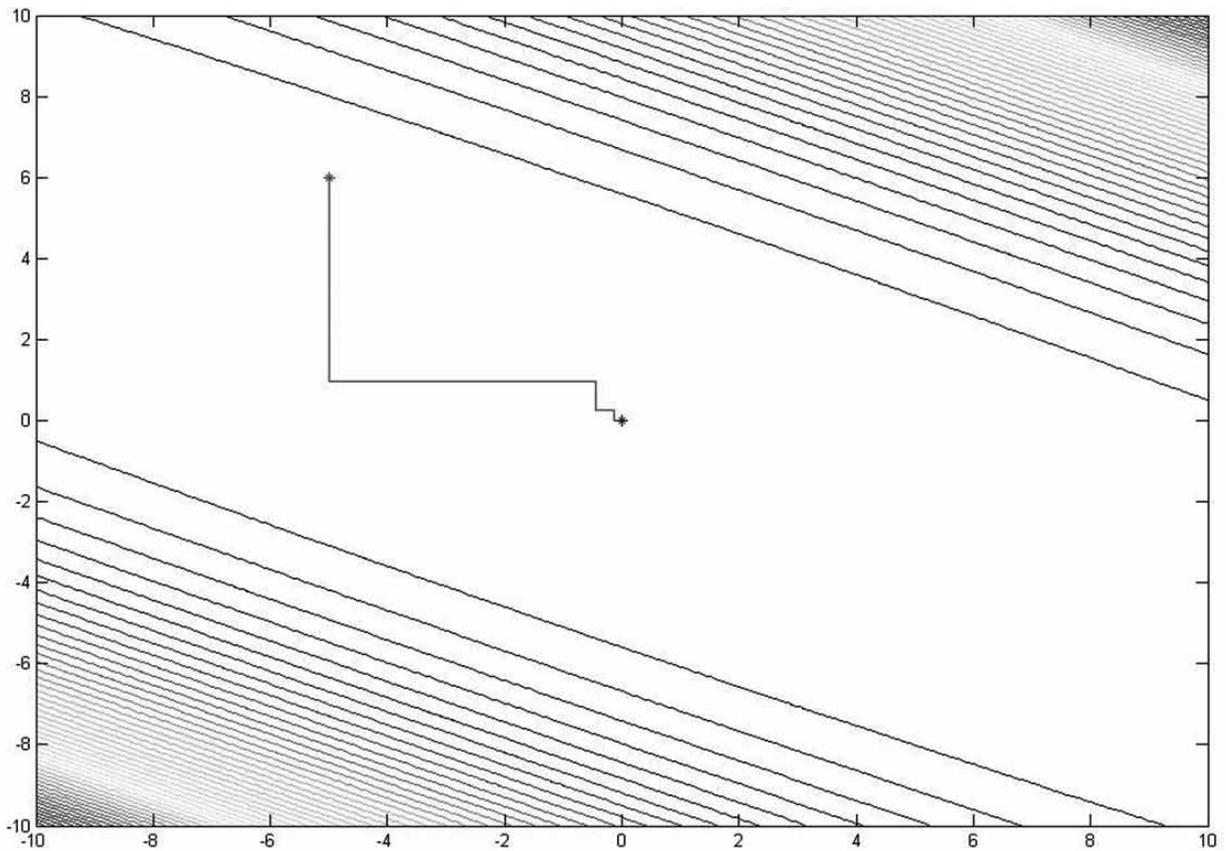


Tabla 8. Error absoluto para puntos mínimos hallados de la función Power implementando el algoritmo de optimización de LevenbergMarquardt

Método	Mínimo	Error Absoluto
Punto inicial: (1, 2, 2, 2.9)		
Analítica	[1,00E+00;2,00E+00; 2,00E+00; 3,00E+00]	[0,00E+00; 0,00E+00; 0,00E+00; 0,00E+00]
ADouble	[1,00E+00;2,00E+00; 2,00E+00; 3,00E+00]	[0,00E+00; 0,00E+00; 0,00E+00; 0,00E+00]
Punto inicial: (1, 2, 2, 2)		
Analítica	[1,00E+00; 2,00E+00; 2,00E+00; 3,00E+00]	[0,00E+00; 0,00E+00; 0,00E+00; 8,43E-11]
ADouble	[1,00E+00; 2,00E+00; 2,00E+00; 3,00E+00]	[0,00E+00; 0,00E+00; 0,00E+00; 8,43E-11]
Punto inicial: (1, 2, 2, 3)		
Analítica	[1,00E+00; 3,00E+16; 2,00E+00; 2,00E+00]	[0,00E+00; 3,00E+16; 0,00E+00; 0,00E+00]
ADouble	[1,00E+00; 3,00E+16; 2,00E+00; 2,00E+00]	[0,00E+00; 3,00E+16; 0,00E+00; 0,00E+00]

Conclusiones

Mediante la diferenciación automática es posible aplicar la regla de la cadena a secuencias de operaciones elementales, tales como sumas, multiplicaciones, funciones trigonométricas, entre otras, representadas en un programa, para de esta manera obtener valores precisos para las derivadas parciales.

Al implementar la diferenciación automática en la presente investigación se ha logrado desarrollar un mecanismo con el cual es posible el cálculo exacto de las derivadas parciales de una función definida en lenguaje de programación Java, de una manera sencilla, sin necesidad de intervención del usuario en el cálculo de la misma. Ello facilita considerablemente el cálculo de derivadas parciales, además de garantizar la minimización del error a lo largo de todo el proceso y en los resultados finales.

Además, se ha demostrado, a través de varios ejemplos, la simplicidad de adaptación de la clase ADouble para el cálculo del Jacobiano; normalmente, este proceso resulta costo computacionalmente ($\Theta(n^2C)$, n =#variables, C =costo promedio de obtener la derivada parcial analítica correspondiente), además de ser susceptible a errores de aproximación y redondeo, en el caso de diferenciación numérica. Con la solución presentada, basta incorporar algunas líneas de código y se tendrá una nueva clase a partir de la cual con la simple invocación de un método se tendrá el Jacobiano de la función dada, dato indispensable para la ejecución de la mayoría de los métodos de optimización.

Posteriores pruebas de la librería ADouble demostraron la efectividad y eficiencia de la misma como herramienta fundamental en la implementación de técnicas de optimización. Al usar ADouble como tipo de dato central en la implementación del bien conocido algoritmo de Levenberg-Marquardt para hallar mínimos a las funciones Griewank, Shubert y Zakharov se obtuvo resultados iguales o mejores en cuanto al error absoluto respecto a técnicas analíticas, con excepción de un caso, Griewank para punto inicial (1,5;1,5), en el que la susceptibilidad a la escogencia del punto inicial y los errores de redondeo produjeron resultados marginalmente mejores para el caso de diferenciación analítica ($< 1E-07$).

Referencias bibliográficas

1. Chapra S. y y Canale R. (2008). "Métodos Numéricos para ingenieros". Tercera edición. Mc Graw Hill.
2. Bischof C., Carle A., Khademi P. y Mauer A. (1996). "ADIFOR 2.0: Automatic differentiation of Fortran 77 programs". IEEE Computational Science & Engineering.
3. Bischof C., Roh L., Mauer-Oats A. (1997). "ADIC: An extensible automatic differentiation tool for ANSI-C". IEEE Computational Science & Engineering.

4. Kowarz A. (2008). "Advanced Concepts for Automatic Differentiation based on Operator Overloading". Trabajo presentado para obtener el grado académico de Doctor. Universidad Técnica de Dresde - Alemania.
5. Slusanschi E. (2008). "Algorithmic Differentiation of Java Programs". Trabajo presentado para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias. Universidad Técnica de Aquisgrán – Alemania.
6. Utke, J., Naumann, U., Fagan, M., Tallent, N., Strout, M., Heimbach, P., Hill, C., and Wunsch, C. (2008). "OpenAD/F: A modular, open-source tool for automatic differentiation of Fortran codes", *ACM Trans. Math. Softw.* 34, 4, Article 18 (July 2008), 36 pages. DOI = 10.1145/1377596.1377598. <http://doi.acm.org/10.1145/1377596.1377598>.
7. Cagnina, Leticia (2010). "Optimización Mono y Multiobjetivo a través de una Heurística de Inteligencia Colectiva". Tesis doctoral. Doctorado en Ciencias de la Computación. Universidad Nacional de San Luis. Argentina.
8. Levenberg, K. "A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares". *Quart. Appl. Math.* 2, 164-168, 1944.
9. Marquardt, D. "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters." *SIAM J. Appl. Math.* 11, 431-441, 1963.

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

Marielba Mas y Rubí¹, Sedolfo Carrasquero¹, Daimarys Martínez¹,
Donaldo Gabriel Mejías² y Luis Vargas³

¹Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA), Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado Postal 526. Maracaibo 4001-A, Venezuela. E-mail: mmyrubi@yahoo.com.

²Universidad Nacional Experimental Rafael María Baralt, Programa de Ingeniería y Tecnología, Proyecto de Ingeniería de Gas, Cabimas, Venezuela.

³Centro de Investigaciones del Agua, Universidad del Zulia, Apartado Postal 526. Maracaibo 4001-A, Venezuela.

Recibido: 22/02/2013 Aceptado: 12/07/2013

Resumen

El objetivo de la investigación fue evaluar la eficiencia de las semillas de *Moringa oleifera* como coagulante orgánico para la remoción de metales en aguas de baja turbiedad provenientes de un sistema de tratamiento de lagunas de estabilización de efluentes residuales domésticos ubicado en el Estado Zulia, Venezuela. Las semillas fueron recolectadas de árboles ubicados en el municipio Maracaibo, estado Zulia, para luego ser secadas, molidas y tamizadas para la preparación de la solución madre de coagulación con una concentración de 10.000 mg/L. Se realizó la caracterización del agua residual midiendo los siguientes parámetros fisicoquímicos: Color aparente, turbiedad, alcalinidad total, sólidos totales y las concentraciones totales de los metales, Ba, Cd, Cu, Fe, Ni, Zn, Cr, Li, Pb, Se. Las concentraciones de los metales fueron determinadas mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con llama. Se utilizó un rango de concentración de 10 a 500 mg/L de solución coagulante, logrando un porcentaje de remoción de turbiedad de 87,4% para un valor de turbiedad inicial de 40,40 NTU, utilizándose como dosis óptima de coagulante 25 mg/L. Las semillas de *Moringa oleifera* lograron reducir la concentración de los metales Cd, Cu, Zn, Fe y Ni en un 71,4; 75,3; 99,2; 60,8 y 73,0 %, respectivamente.

Palabras clave: Coagulación, coagulantes naturales, *Moringa oleifera*, aguas residuales, metales.

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

Abstract

The seeds of *Moringa oleifera* were studied as a organic coagulant for metal removal in low turbidity wastewaters from a treatment system of stabilization ponds located in Zulia State, Venezuela. The seeds were collected from trees located in Maracaibo, Zulia state. Dry seeds were ground and sieved to prepare the coagulation

solution with a concentration of 10,000 mg / L. The physicochemical parameters: apparent color, turbidity, total alkalinity, total solids and total concentrations of the metals were determined in the wastewater. Total concentrations of metals were determined by spectrophotometry with flame atomic absorption. It used a concentration range of 10 to 500 mg/L of *Moringa oleifera* coagulant solution. The optimal dose of coagulant solution was 25 mg/L, for an initial turbidity of 40.40 NTU, reaching a percent removal of turbidity of 87.4%. *Moringa oleifera* seeds were able to remove the concentration of metals such as Cd, Cu, Zn, Fe and Ni at 71.4, 75.3, 99.2, 60.8 and 73.0%, respectively.

Key words: Coagulation, natural coagulants, *Moringa oleifera*, wastewaters, metals.

Introducción

En la actualidad debido a la creciente escasez de agua, la necesidad de proteger el medio ambiente y aprovechar económicamente las aguas residuales, se ha promovido el reuso controlado de efluentes de sistemas de tratamiento [1]. Las posibilidades de reutilización de las aguas residuales tratadas son numerosas y variadas dependiendo del nivel y la tecnología de tratamiento a que se sometan, lo que determinará la calidad del efluente conseguido, destacando como destino más frecuente, el riego agrícola.

El uso de aguas residuales tratadas con coagulantes naturales para el riego de cultivos es cada vez más común y ofrece una buena oportunidad para conservar el recurso agua, ya que el rendimiento de los cultivos es superior, por contener las aguas residuales nutrientes para el desarrollo de las plantas [2].

Uno de los coagulantes ampliamente utilizado con éxito en el tratamiento de aguas para consumo humano y de aguas residuales son las semillas de *Moringa oleifera*, debido a la presencia de proteínas catiónicas solubles en la semilla [3, 4, 5, 6].

Una fracción del contenido proteico de las semillas, cercana al 1%, está constituida por proteínas activas que neutralizan y precipitan los coloides del agua, igual que como lo hacen los coagulantes industriales sólo que a menor costo [7]. Gassenschmidt *et al.* [8] reportaron la presencia de altos niveles de proteínas con capacidad floculante comparable con la capacidad de los polímeros sintéticos, como la poliacrilamida. Muyibi *et al.* [9], demostraron que las semillas de *Moringa oleifera* remueven metales pesados por el proceso de adsorción, el mecanismo que provoca la adsorción de metales pesados es a través del ion metálico positivo que forma un puente entre el polielectrolito aniónico y cargados negativamente de los grupos funcionales de las proteínas que están presentes en la semillas.

El objetivo de la investigación fue evaluar la eficiencia de las semillas de *Moringa oleifera* como coagulante orgánico en la remoción de metales en aguas de baja turbiedad provenientes de un sistema de tratamiento de efluentes residuales domésticos basado en lagunas de estabilización del estado Zulia, Venezuela, para el mejoramiento de su calidad y su posible uso con fines agrícolas.

Parte Experimental

Procesamiento de la semilla *Moringa oleifera*

Las semillas de *Moringa oleifera* se recolectaron secas y enteras de diversos árboles ubicados en el municipio Maracaibo, estado Zulia; las mismas se preservaron y almacenaron en sacos de fique, para la posterior extracción de las vainas y eliminación de la cáscara.

Las semillas secas y sin cáscaras se pulverizaron finamente en un molino eléctrico Modelo 4-E Grindin Mill 89 rpm, hasta obtener una harina de color blanco amarillento, que se almacenó en frascos de color ámbar, para su preservación y posterior uso.

Se determinó el contenido de metales totales en la semilla procesada mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con llama, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) Perkin-Elmer, modelo 3110 [10]. Para ello una muestra de 0,2 g de semilla previamente se

digestó en bombas de presión tipo Parr, utilizando solución digestora de ácido nítrico, se tomaron 3 mL de solución digestora y 5 mL de agua desionizada y se colocaron en las bombas de teflón PFA para ser calentadas a una temperatura entre 100 y 110°C durante cuatro horas.

Recolección y caracterización del efluente

Los estudios se llevaron a cabo utilizando aguas residuales tratadas provenientes del sistema de lagunas de estabilización de la planta de tratamiento de aguas residuales de Punta Gorda-Cabimas, Estado Zulia, Venezuela.

La recolección del efluente se realizó de acuerdo a los patrones establecidos en el Método Estándar, usando el método 1060 Recolección de muestras y preservación [11]. La captación del agua residual se realizó de manera manual a través de un muestreo aleatorio simple, tomando las aguas residuales tratadas, en recipientes de polietileno de alta densidad con capacidad de 25 L.

Se realizó la determinación de parámetros fisicoquímicos al agua residual tratada proveniente de la planta de tratamiento objeto de estudio, midiendo los siguientes parámetros fisicoquímicos: color aparente (2.120B), turbiedad (2.130 B), alcalinidad total (2.320 B), sólidos totales (2.540 B) y las concentraciones totales (3110) de los metales Bario (Ba), Cadmio (Cd), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Níquel (Ni), Zinc (Zn), Cromo (Cr), Litio (Li), Plomo (Pb), Selenio (Se), siguiendo los procedimientos establecidos en el método estándar para el análisis de aguas y efluentes [11].

Las concentraciones totales de los metales fueron determinados mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con llama, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) Perkin-Elmer, modelo 3110.

Preparación de la solución coagulante

Se preparó una suspensión de solución coagulante pesando 5 g de polvo desgrasado de la semilla *Moringa oleifera*, el cual se colocó en un balón aforado de 500 mL, y se aforó con agua destilada hervida para obtener una concentración de 10.000 mg/L, esta mezcla fue agitada durante dos horas en un agitador magnético, para obtener una mezcla homogénea.

Luego de preparada la solución, se filtró con papel de filtro Whatman Nº 42 de 5,5 cm. de diámetro, se envasaron en recipientes cerrados y se conservaron a una temperatura de aproximadamente 4°C para evitar una posible descomposición [12]. A partir de estas soluciones, se obtuvo por dilución el rango de concentraciones ensayadas (10 hasta 500 mg/L).

Efectividad de la semilla *Moringa oleifera* en la remoción simultánea de metales y turbiedad

La efectividad de las semillas como coagulante se determinó a través de la prueba de Jarra mediante ensayos exploratorios en un rango de concentración de 10 a 500 mg/L para la solución madre de 10.000 mg/L. Los ensayos exploratorios se aplicaron para los valores de turbiedad inicial de 40,40 NRU, con un mezclador rápido a 100 rpm, durante 1 min y un mezclador lento a 30 rpm, durante 30 min para determinar la dosis óptima de coagulante [12]. Los parámetros fisicoquímicos, en cada una de las muestras se determinaron antes y después del tratamiento.

Resultados y Discusión

Concentraciones totales de metales en la semilla *Moringa oleifera*

Las concentraciones totales de metales en la semilla *Moringa oleifera* se presentan en la Tabla 1. Se observa que el metal que se encontró en mayor concentración fue el cobre con un valor promedio de 0,11 mg/g, seguido del zinc y el níquel, con concentraciones promedio de 0,08 y 0,04 mg/g, respectiva-

mente. Estos valores fueron menores a los reportados por Kumar *et. al.* [13], quienes encontraron concentraciones promedios de cobre, zinc y níquel de 0,57, 3,3 y 1,64 mg/g en semillas de *Moringa oleifera*.

Se puede observar la ausencia de elementos como el bario, el cromo, el litio, el plomo y el selenio. Sin embargo, otros investigadores como Kumar *et. al.* [13], detectaron concentraciones de plomo superiores a 0,11 mg/g en semillas de *Moringa oleifera*.

La presencia de los metales en las semillas se debe a la capacidad de las plantas de bioacumular estos elementos, tomándolos desde las raíces y movilizándoles a través del cuerpo de la planta, la ocurrencia de este proceso va a depender de la disponibilidad y la concentración de metales en el suelo [4, 8, 14].

Tabla 1. Concentración de metales en la caracterización de la semilla *Moringa oleifera*

Metal	Concentración (mg/g de peso seco) (Media ± DE)	Límite de detección* (mg/L)
Ba	ND	0,70
Cd	0,03 ± 0,08	0,01
Cu	0,11 ± 0,06	0,02
Cr	ND	0,03
Fe	0,01 ± 0,00	4,00*10 ⁻³
Li	ND	8,00*10 ⁻⁴
Ni	0,04 ± 0,00	9,00*10 ⁻³
Pb	ND	0,03
Se	ND	0,13
Zn	0,08 ± 0,01	0,02

ND: No detectable. DE: Desviación estándar.

El límite de detección corresponde al de un EAA Perkin Elmer, modelo 3110.

Caracterización del efluente proveniente del sistema de lagunas de estabilización

Los parámetros fisicoquímicos medidos al efluente proveniente del sistema de lagunas de estabilización se muestran en la Tabla 2. El pH del efluente osciló entre 7,36 y 7,68 unidades de pH cumpliendo a lo establecido en decreto 883 para descarga en cuerpos de agua, tales como, ríos, estuarios, lagos y embalses [15]. Con respecto a los otros parámetros fisicoquímicos el color, la alcalinidad total y la turbiedad presentaron valores promedios de 225 UC, 112,75 mg CaCO₃/L y 45 NTU.

Tabla 2. Caracterización del efluente proveniente del sistema de lagunas de estabilización

Parámetros	Unidad de expresión	Media ± DE
Color aparente	UC	225,00 ± 0,00
pH	-	7,52 ± 0,16
Turbiedad	NTU	45,00 ± 6,00
Alcalinidad total	mg/L CaCO ₃	112,75 ± 43,49
Sólidos totales	mg/L	787,75 ± 62,58

DE: Desviación estándar

A la muestra de agua residual tratada y recolectada en la laguna de estabilización de la Planta de Tratamiento Punta Gorda-Cabimas, estado Zulia se le determinó el contenido metales, con el propósito de estudiar la factibilidad de utilizar estas aguas con fines de riego en las áreas adyacentes a la Planta de Tratamiento. En la Tabla 3 se muestran las concentraciones totales de metales obtenidos de la caracterización del efluente del sistema de lagunas.

Tabla 3. Concentraciones totales de metales en la caracterización del efluente proveniente de las lagunas de estabilización

Metales	Concentración (mg/L) (Media \pm DE)	Límite de detección* (mg/L)	Límite máximo permisible en aguas destinadas a usos agropecuarios (mg/L) [15]
Ba	ND	0,70	1,00
Cd	$0,07 \pm 8,00 \cdot 10^{-3}$	0,01	$5,00 \cdot 10^{-3}$
Cu	$0,81 \pm 0,04$	0,02	0,20
Cr	ND	0,03	0,05
Fe	$1,94 \pm 0,07$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	1,00
Li	ND	$8,00 \cdot 10^{-4}$	5,00
Ni	$0,63 \pm 0,02$	$9,00 \cdot 10^{-3}$	0,50
Pb	ND	0,03	0,05
Se	ND	0,13	0,01
Zn	$1,20 \pm 6,00 \cdot 10^{-3}$	0,02	5,00

ND: No detectable. DE: Desviación estándar. *El límite de detección corresponde al de un EAA Perkin Elmer, modelo 3110.

El metal que presentó la mayor concentración fue el hierro, con un promedio de 1,940 mg/L, seguido del zinc y el cobre, con concentraciones promedios de 1,200 y 0,810 mg/L, respectivamente. Se puede observar la ausencia de elementos como el bario, el cromo, el litio, el plomo y el selenio.

De acuerdo a los resultados obtenidos las concentraciones totales de Cd, Cu, Fe y Ni excede los límites máximos permisibles para que el agua proveniente del sistema de lagunas de estabilización pueda ser utilizada para fines agropecuarios, según lo establecido en el Decreto 883 [15], por lo que se sugiere un postratamiento para mejorar la calidad del efluente [15]

Prueba de solubilidad

La solución coagulante se preparó a una concentración de 10.000 mg/L para una turbiedad inicial de 75 NTU. A la solución coagulante de 10.000 mg/L preparada, se le determinó la concentración de sólidos disueltos, lo que representa la cantidad de polvo de semilla *Moringa oleifera* que realmente se disolvió en la solución y que actuaría efectivamente como coagulante, evitando así el fenómeno de arrastre, causado por la materia suspendida (Tabla 4).

Tabla 4. Sólidos determinados a la solución coagulante

	Solución de 10000 mg/L
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	6860 ± 346
Sólidos disueltos totales (mg/L)	3140 ± 316

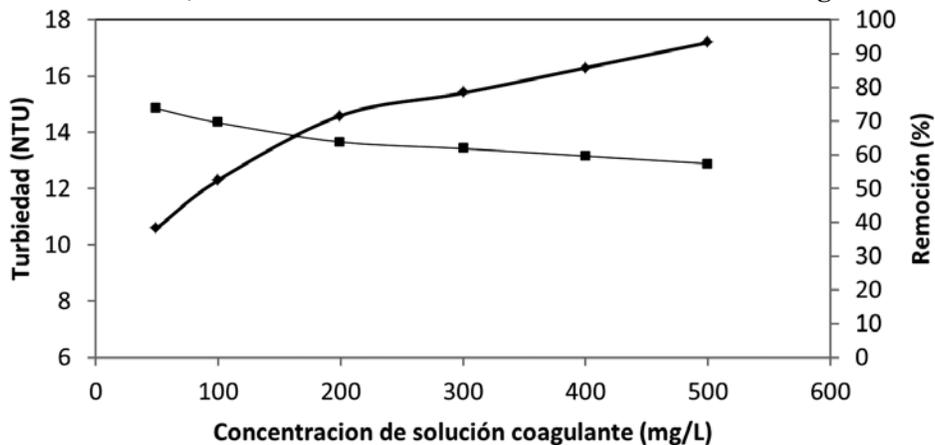
La concentración de los sólidos disueltos fue de 3.140 mg/L; lo que representa un porcentaje de solubilidad de 31,4 %. Este valor de solubilidad fue superior al obtenido por *Ndabigengesere et. al.* [12],

quienes reportaron un porcentaje de solubilidad del 25% pero inferior al obtenido por Mas y Rubí *et. al.* [6], quienes obtuvieron un porcentaje de 50,73%.

Efectividad de las semillas *Moringa oleifera* en la remoción simultánea de metales y turbiedad

Los valores presentados en la Figura 1 corresponden a los diferentes valores de turbiedad obtenidos en el primer ensayo de jarra exploratorio para la muestra de agua residual tratada (10,60; 12,30; 14,60; 15,40; 16,30; 17,20 NTU), en donde la turbiedad inicial del agua fue de 40,40 NTU.

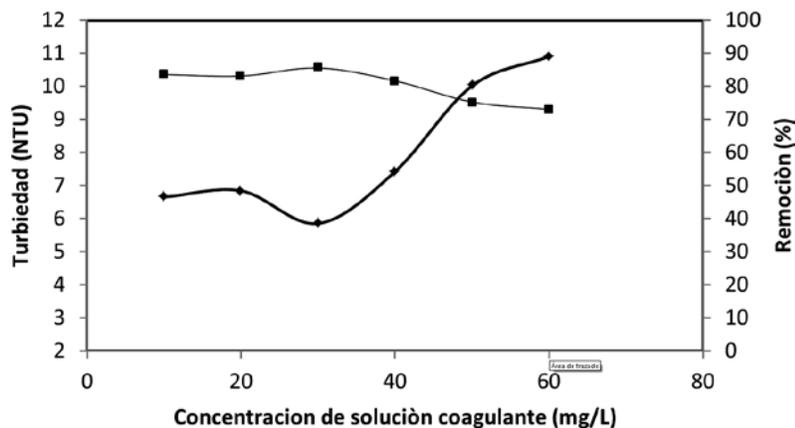
Figura 1. Turbiedad vs. concentración de *Moringa oleifera* para una muestra de turbiedad inicial de 40,40 NTU utilizando una concentración de 10.000 mg/L.



En la Figura 1 se puede observar que el menor valor de turbiedad alcanzado fue de 10,60 NTU para una dosis de 50 mg/L. Se observó que los valores de turbiedad tendieron a aumentar con el incremento de las dosis de coagulante. Okuda *et al.* [16], reportaron en su investigación que el exceso de coagulante afecta el proceso de sedimentación, ya que las diferentes especies químicas cargadas eléctricamente interfieren con este proceso de desestabilización coloidal.

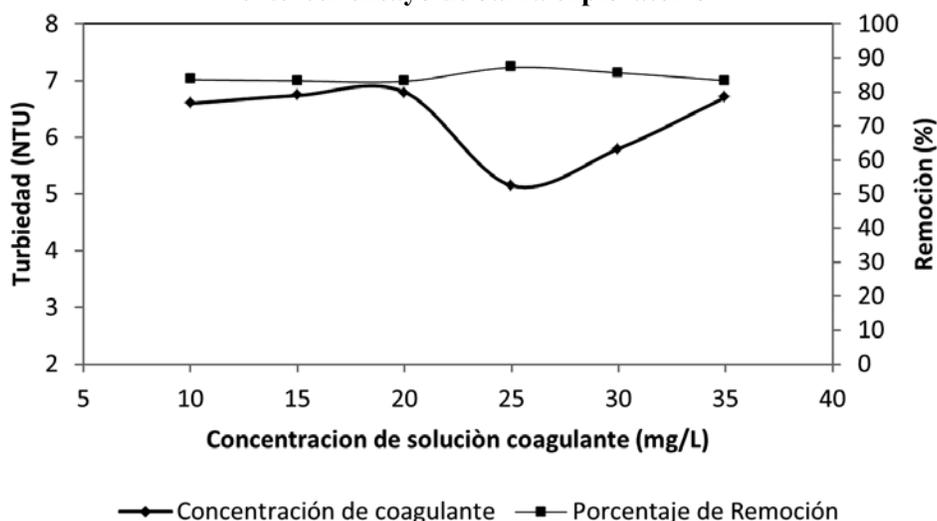
En la Figura 2 se muestra los valores de turbiedad alcanzados después del proceso de coagulación con dosis entre 20 y 60 mg/L. El menor valor de turbiedad obtenido fue de 5,85 NTU; para una dosis de coagulante de 30 mg/L. Este resulta fue superior al reportado por Mendoza *et. al.* [17], reportaron en su trabajo una dosis óptima de 20 mg/L para una turbiedad inicial de 49 NTU.

Figura 2. Valores de Turbiedad vs. concentración de *Moringa oleifera* de 20 a 60 mg/L



En la Figura 3 se observan los diferentes valores de turbiedad obtenidos para dosis de *Moringa oleifera* que variaron entre 10 y 35 mg/L, se observa que el menor valor alcanzado fue de 5,15 NTU, para una dosis de coagulante de 25 mg/L; correspondiendo éste al menor valor obtenido en todas las pruebas realizadas

Figura 3. Valores de Turbiedad vs. Concentración de *Moringa oleifera* finalizado el tercer ensayo de Jarra exploratorio



A continuación se presenta la Tabla 5, la cual contempla la dosis óptima de la solución coagulante de *Moringa oleifera* y el porcentaje de remoción de turbiedad decantada y filtrada obtenido durante el tratamiento para la dosis óptima encontrada.

Tabla 5. Valores de Turbiedad y Porcentaje de Remoción obtenidos durante el tratamiento del agua, con la dosis óptima de solución coagulante

Turbiedad inicial (NTU)	Dosis óptima (mg/L)	Turbiedad decantada (NTU)	Remoción %	Turbiedad filtrada (NTU)	Remoción %
40,40 ± 6,0	25	5,10	87,4	1,78	95,5

Se alcanzaron porcentajes de remoción de 87,4% luego de sedimentada la muestra (turbiedad decantada) y de 95,5% después de filtrada (turbiedad filtrada). Se observa que la turbiedad del agua disminuyó a valores por debajo de 5 NTU después de la filtración; lo que indica que la turbiedad presente en el agua decantada se debe a partículas suspendidas que no sedimentan, pero quedan retenidas en el filtro; lo cual garantiza que el agua al salir de la planta pueda disponerse para el riego de las áreas adyacentes, no tapando u obstruyendo la salida de los aspersores de agua, facilitando a su vez el mantenimiento de los mismos.

Los resultados sobre la remoción de turbiedad obtenidos en esta investigación pueden ser comparados con los reportados por Muyibi *et. al.* [9], quienes evaluaron el efecto de la extracción del aceite de las semillas *Moringa oleifera* para la coagulación de aguas de río con niveles de turbiedad de 56 y 451 NTU, alcanzando porcentajes de remoción de 87 y 98% respectivamente. En este orden de ideas, Mendoza *et. al.* [17], evaluaron la efectividad de la semilla *Moringa oleifera* en la potabilización de

aguas crudas sintéticas con valores de turbiedad entre 7 y 49 NTU, alcanzando porcentajes de remoción de 29 y 90% respectivamente y una dosis de 20 y 10 mg/L. De igual forma, Ndabigengesere *et. al.* [12], obtuvieron porcentajes de remoción similares a la presente investigación (91%), al usar semillas de *Moringa oleifera* en el tratamiento de las aguas; logrando llevar las aguas de turbiedades de 105 NTU hasta valores de 10 NTU.

A continuación se muestra la Tabla 6, la cual contiene los valores de pH y alcalinidad inicial medidos al agua luego del tratamiento con la solución de *Moringa oleifera* en su dosis óptima.

Tabla 6. Valores de pH y Alcalinidad medidos al agua antes y después del tratamiento con la dosis óptima de *Moringa oleifera*

Turbiedad (NTU)	pH		Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	
	Inicial	Decantado	Inicial	Decantado
40,4 ± 6,0	7,16 ± 0,16	7,03 ± 0,12	136 ± 43	128 ± 36

Los resultados presentados en la Tabla 6 muestran que los valores de pH y alcalinidad no presentaron variación con respecto a los valores presentados inicialmente, luego del tratamiento con *Moringa oleifera*. Estos resultados son muy similares a los presentados por Ndabigengesere *et. al.* [12], quienes en su investigación reportaron que las semillas *Moringa oleifera* no afectan significativamente los valores de pH y alcalinidad, los cuales permanecieron casi constantes en 7,6 y 53 mg CaCO₃/L, respectivamente. Resultados similares fueron obtenidos por Dalen *et. al.* [18], quienes tampoco reportaron variaciones significativas de pH durante del tratamiento aguas para potabilización utilizando semillas de *Moringa oleifera* como agente coagulante.

En la Tabla 7, se muestran los valores de sólidos totales, sólidos suspendidos y sólidos disueltos antes y después del tratamiento con *Moringa oleifera*.

Tabla 7. Valores de los Sólidos antes y después del tratamiento con *Moringa oleifera*

Turbiedad inicial (NTU)	ST (mg/L)		SDT (mg/L)		SST (mg/L)	
	Inicial	Decantado	Inicial	Decantado	Inicial	Decantado
40,40 ± 6,0	810 ± 60	580 ± 54	100 ± 32	50 ± 38	694 ± 25	440 ± 36

La cantidad de sólidos es un indicativo de la cantidad de materia suspendida y disuelta que presentan las aguas. En la Tabla 7 se puede observar que los sólidos disueltos disminuyeron en un 50 %; alcanzándose valores de sólidos disueltos de 50 mg/L, los cuales están por debajo de los exigidos por la Normas de Calidad del Agua para uso agropecuario, es decir 3000 mg/L [15].

En la Tabla 8 se puede observar los valores de las concentraciones totales de metales antes y después del tratamiento del agua residual tratada con la dosis óptima con el uso de las semillas *Moringa oleifera*.

Tabla 8. Valores de metales antes y después del tratamiento con *Moringa oleifera*

Metales	Afluente	Efluente	Remoción %	Límite de detección* (mg/L)
Ba	ND	-	-	0,70
Cd	0,07± 0,008	0,02± 0,009	71,40±6,08	0,01
Cu	0,81± 0,037	0,20± 0,034	75,30±2,07	0,02
Cr	ND	-	-	0,03
Fe	1,94± 0,071	0,76± 0,054	60,80±0,92	4,00*10 ⁻³
Li	ND	-	-	8,00*10 ⁻⁴
Ni	0,63± 0,022	0,17± 0,013	73,00±0,77	9,00*10 ⁻³
Pb	ND	-	-	0,03
Se	ND	-	-	0,13
Zn	1,20± 0,006	0,01± 0,005	99,20±0,29	0,02

ND: No detectable. DE: Desviación estándar. *El límite de detección corresponde al de un EAA Perkin Elmer, modelo 3110.

Se encontró un porcentaje de remoción de 71,40 % para el Cadmio usando *Moringa oleifera* como coagulante en las aguas residuales tratadas. Este porcentaje fue menor al obtenido por Sharma *et al.* [19], quienes lograron remover 85,1 % de Cadmio utilizando *Moringa oleifera*, pero superiores a los reportados por Nand *et al.* [20], quienes obtuvieron porcentajes de remoción de Cd superiores a 60% durante el tratamiento de aguas para consumo humano. Arku *et al.* [21], obtuvieron porcentajes de remoción de Cadmio de 33,33; 42,85 y 66,66% durante el tratamiento utilizando semillas de *Moringa oleifera* de aguas residuales domésticas, agrícolas e industriales, respectivamente.

Nand *et al.* [20], Sharma *et al.* [22], col. (2007) y Sajidu *et al.* [23], demostraron que el polvo de la semilla *Moringa oleifera* es eficaz en la recuperación de cadmio del agua y otros metales pesados en comparación con otras semillas como las de frijol, maní y maíz.

Makata *et al.* [24], obtuvieron porcentaje de remoción de cadmio de 58% utilizando polvo de las semillas de *Moringa oleifera* y *Moringa stenopetala*, para un concentración de Cd inicial de 7 mg/L y una dosis semillas de 25 mg/L.

La presencia de cadmio es una preocupación debido a que este elemento es fuertemente adsorbido por la materia orgánica del suelo, además una baja exposición crónica al Cd puede causar efectos adversos a la salud, incluyendo gastrointestinales, hematológicas, efectos musculoesqueléticos, renales, neurológicos y reproductivos. El principal órgano afectado por Cd tras la exposición oral crónica es el riñón [25].

La Tabla 10 reporta un 75,30 % de remoción de Cobre en el agua residual tratada usando *Moringa oleifera* como coagulante, cumpliendo con el límite máximo establecido en la normas venezolanas para usos agropecuarios (0,2 mg/L) [15], límite aceptable para el consumo humano de cobre (Cu) es 10 ppm, cuando su concentración supera nivel el seguro, causa hipertensión y fiebre esporádica [26]

Con respecto a las concentración de hierro total, en el presente estudio la *Moringa oleifera* logró remover el 60,80 % de hierro, permitiendo llevar su concentración de 1,94 mg/L a 0,76 mg/L, valor menor a 1 mg/L, límite permisible establecido por el Decreto 883 para usar estas aguas con fines de riego [15].

Se obtuvo un porcentaje de remoción del 73% para el níquel, lo que representa una concentración final de 0,17 mg/L, concentración por debajo de los límites permisibles por la Norma Venezolana para usar estas aguas con fines de riego [15].

Los mayores porcentajes de remoción obtenidos fueron para el Zn de 99,20%, cumpliendo con lo establecido en la Norma Venezolana para usar estas aguas con fines agropecuarios. Este valor de remoción fue superior al obtenido por Nand *et. al.* [20], quienes obtuvieron valores promedio de 50% durante la clarificación de aguas naturales.

Conclusiones

El rango de concentración de *Moringa oleifera* estudiado permitió alcanzar un porcentaje de remoción de turbiedad de 87,4 % para un valor de turbiedad inicial de 40,40 NTU, utilizándose como dosis óptima de coagulante 25 mg/L.

Las semillas de *Moringa oleifera* lograron reducir la concentración de metales tales como Cd, Cu, Zn, Fe y Ni presentes en el agua residual trata, con valores iniciales de: 0,07 mg/L; 0,81 mg/L; 1,20 mg/L; 1,94 mg/L y 0,63 mg/L respectivamente, con una dosis óptima de 25 mg/L, obteniéndose una remoción de metales expresada en forma porcentual de: Cd: 71,4%; Cu: 75,3%; Zn: 99,2%; Fe: 60,8% y Ni: 73%.

Los valores de sólidos disueltos totales, alcalinidad y pH permanecieron dentro de los valores establecidos por las Normas de Calidad del agua destinada a usos agropecuarios, aguas tipo dos (2) según decreto 883 de la Gaceta Oficial, después de aplicado el tratamiento.

Referencias bibliográficas

1. Veliz E., Llanes J., Asela L. y Bataller M. Reúso de aguas residuales domésticas para riego agrícola. Valoración crítica. Revista CENIC. Ciencias Biológicas, Vol. 40, No. 1, (2009), 35-44
2. Ayres R. and Mara D. Analysis of Wastewater for Use in Agriculture - A Laboratory Manual of Parasitological and Bacteriological Techniques. World Health Organization, (1999).
3. Folkard G. and Sutherland J. *Moringa oleifera* un árbol con enormes potencialidades. Agroforestry, Vol. 8, No. 3, (1996), 5 – 8.
4. Kumasi P., Sharma P, Srivastava S. and Srivastava M. Arsenic removal from the aqueous system using plant biomass: a bioremedial approach. Journal of Indian Microbiology and Biotechnology, No. 32, (2005), 521 – 526.
5. Ghebremichael K. and Hutman B. Alum sludge dewatering using *Moringa oleifera* as a conditioner. Water, Air and Soil Pollution, No. 158, (2004), 153 – 167
6. Mas y Rubi M., Martínez D., Carrasquero S. y Vargas L. Uso de la *Moringa oleifera* para el mejoramiento de la calidad del agua de un efluente doméstico proveniente de lagunas de estabilización. Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas, Vol. 45, No. 2, 2001, 165-176.
7. Foidl N., Makkar H. and Becker, K. The potential of *Moringa oleifera* for agricultural and industrial uses. In: The miracle tree. The multiple attributes of moringa. L.J. Furglie (Ed). Church World Service, Dakar, Senegal, 2001, 45 – 76.
8. Gassenschmid U., Jany D. and Tauscher, N. Isolation and characterisation of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam. Biochemicl et Biophysical Acta. Vol. 1243, (1994), 477-481.
9. Muyibi S., Megath J., Megath M., Tan Kok L. and Lam Hong L. Effects of oil extraction from *Moringa oleifera* seeds on coagulation of turbid water. Environ. Studies. Vol 59, No. 12, (2002), 243-254
10. A.O.A.C. Official method of analysis of the associations of official analytical chemists. Non-Enzymatic-Gravimétric Method 993.21. Horwitz (Ed.). Washington, D.C. (1995)

11. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 21st end. Am. Public. HLTH Assoc. Washington, D.C. (2005)
12. Ndabigengesere A. and Subba N. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. *Wat. Res.* Vol. 32, No.3, (1998): 781-79.
13. Kumar N., Soni H. and Kumar R. Characterization of Heavy Metals in Vegetables Using Inductive Coupled Plasma Analyzer (ICPA). *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* Vol. 11, No. 3, (2007), 75 – 79.
14. Cobb G, Sands K., Waters M., Wixson B. and Dorward-King, E. Accumulation of Heavy Metals by garden vegetables. *Journal of Environmental Quality.* Vo. 29, (2000), 934-939.
15. Gaceta Oficial de la República de Venezuela. Normas para la Clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y de los vertidos líquidos. No. 5021. Venezuela. (1995).
16. Okuda T., Baes A., Nishijima W. and Okada M. Improvement of extration method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seeds. *Water Research.* Vol. 33, No. 5 (1999), 3373-78
17. Mendoza I., Fernández N., Ettiene G. y Díaz A. Uso de la *Moringa oleifera* como coagulante en la potabilización de las aguas. *Rev. Técnica,* Vol. 8, No.2, (2000), 235-242.
18. Dalem M., Pam J., Izang A. and Ekele, R. Synergy between *Moringa oleifera* seed powder and alum in the purification of domestic water. *Science World Journal.* Vol. 4, No. 4, 2009, 6-11.
19. Sharma P., Kumari P., Srivastava M. and Srivastava S. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera Lam.* seed powder. *Bioresource Technology.* Vol. 97, No. 2, 2006, 299–305.
20. Nand V., Maata M., Koshy K. and Sotheeswaran S. Water Purification using *Moringa oleifera* and Other Locally Available Seeds in Fiji for Heavy Metal Removal *International Journal of Applied Science and Technology.* Vol. 2, No. 5 (2012), 125-129.
21. Arku A., Musa S. and Mofoke L. Characterization and standardization of crude *Moringa oleifera* seeds for wastewater treatmenr. *Journal of applied phytotechnology in environmental sanitation.* Vol. 1, No.2, (2012), 67-74.
22. Sharma P., Kumari P., Srivastava M. and Srivasmtava S. Ternary oleifera seeds. *Bioresourc. Technol.,* Vol. 98, No. 2, (2007), 474 – 477.
23. Sajidu S., Henry E., Persson I., Masamba W. and Kayambazinthu D. pH dependence of sorption of Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, and Cr³⁺, on crude water and sodium chloride extracts of *Moringa stenopetala* and *Moringa oleifera*. *Afr. J. Biotechnol.,* Vol. 5, No.23, (2006). 2397-2401.
24. Mataka L., Sajidu S., Masamba W. and Mwatseteza J. Cadmium sorption by *Moringa stenopetala* and *Moringa oleifera* seed powders: Batch, time, temperature, pH and adsorption isotherm studies. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering* Vol. 2, No. 3), (2010), 50-59.
25. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Cadmium and Nickel. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Public Health Service. 205-93-0606. (1999).
26. Nair, M., Balachandran K., Sankarnarayan, V. and Joseph, T. Heavy metals in fishes from coastal waters of Cochin, South West Coast of India. *Indian Journal of Marine Science.* No. 26, (1997), 98-100.

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

César García¹, Roselis Rosales¹, Bianca Feijoo¹, Juan Hernández², José González² y Gabriela Carruyo²

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

²Laboratorio de Carbón, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela
cgarcia292002@yahoo.es , amorosogonzalez@yahoo.com

Recibido: 30/11/2012 Aceptado: 20/09/2013

Resumen

En este trabajo de investigación se evaluó la recuperación de vanadio y níquel a partir de las cenizas volantes del aceite combustible. Las operaciones de recuperación, se basaron en ensayos de lixiviación ácida por carga, variando los parámetros: tiempo de contacto (15, 30, 60 y 90 min), granulometría de las cenizas (original, -40+90 y -90+160 mesh), solución lixivante (HCl y HF) y concentración de la solución (10, 15 y 20%). Se realizó la cuantificación del contenido inicial de metales en las cenizas y el contenido final de metales en las muestras lixiviadas por espectrofotometría de absorción atómica con llama. Para la óptima recuperación de Ni las condiciones operacionales fueron: ácido fluorhídrico 10%, granulometría -90+160 mesh y 90 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 301,90 mg/L. y un factor de recuperación de 0,8171. Para la óptima recuperación de V las condiciones operacionales fueron: ácido fluorhídrico 20%, granulometría original y 30 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 2696,157 mg/L. y un factor de recuperación de 0,8758. A mayores tiempos de contacto mayor recuperación de metales. Las mejores extracciones se observaron, a la granulometría de -90+160 mesh. La fase dominante fue la sólida.

Palabras clave: Lixiviación ácida, cenizas volantes, recuperación de vanadio y níquel.

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

Abstract

In this investigation paper, it was evaluated the recovery of vanadium and nickel by acid leaching of the fly ash from fuel oil. The operation of recovery includes tests of acid leaching by batch, varying the parameters: contact time (15, 30, and 60 y 90 min), size of particle (original sample, -40+90 and -90+160 mesh), leaching solution (HCl and HF) and concentration of the leaching solution (10, 15 and 20%). The quantification of the initial amount of metals in the fly ash and the final amount of metals in the leaching samples were made by espectrofotometry of atomic absorption. For the optimal recovery of nickel, the operational conditions were: fluorhydric acid 10%, particle size -90+160 mesh y 90 minutes of contact, obtaining a maximum amount extracted of 301.90 mg/L and

a recovery factor of 0.8171. For de optimal recovery of vanadium the operational conditions were: fluorhydric acid 20%, original sample and 30 minutes of contact, obtaining a maximum amount extracted of 2696.157 mg/L. and a recovery factor of 0.8758. As longer were the contact times highest was the metal recuperation. The best extractions were given by the -90+160 mesh particle size. The solid phase was the dominant.

Key words: Acid leaching, fly ash, vanadium and nickel recovery.

Introducción

La generación de electricidad a partir de la utilización de carburantes derivados del petróleo trae consigo la producción de un residuo solido conocido como Oil Fly Ash o cenizas volantes con altos contenidos de Vanadio, Níquel, entre otros (1, 2)

Entre los procesos de investigación para la separación de los metales V y Ni del Oil Fly Ash se señala a la lixiviación acida bajo diferentes condiciones operacionales y modos de contacto solución lixiviante- cenizas volantes (3, 4, 5, 6, 7).

El objetivo de este trabajo de investigación es evaluar la recuperación de los metales mayoritarios en el oil fly ash, Vanadio y Níquel, por lixiviación acida en ensayos por carga bajo las siguientes variables: tiempo de contacto, granulometría de las cenizas, agente lixiviante y concentración del mismo.

Metodología Experimental

Las muestras de oil fly ash fueron suministradas por la planta termoeléctrica Ramón Laguna, ubicada en el Municipio Maracaibo del Estado Zulia, con una capacidad de generación de 450 kw/h de electricidad y utiliza en sus calderas, fuel oil residual o fuel oil número 6, también referido como aceite combustible o bunker C; la tasa de producción de cenizas volantes para las condiciones operacionales de la referida planta es de aproximadamente 50 toneladas al mes, que se remiten periódicamente a un relleno sanitario.

Se procesaron las muestras para la distribución granulometría de las cenizas por intermedio de un electro-vibrador. A tal fin se seleccionaron tres fracciones mayoritarias para los ensayos de lixiviación, la fracción pulverizada ubicada entre los tamices -90+ 160, la fricción granular ubicada entre los tamices -40 +90 y la muestra original (la cual corresponde a la muestra sin previo proceso de tamizado).

Los ensayos de lixiviación se realizaron por carga y mediante agitación constante y temperatura ambiente de 23°C. Se utilizaron como agentes lixiviantes ácidos inorgánicos halogenados de gran utilización en la acidificación matricial de la industria petrolera, ácido clorhídrico (HCL) y ácido fluorhídrico (HF). Para cada fracción de tamaño de las cenizas volantes, el ensayo de lixiviación se realizó con cada solución lixiviante bajo tres concentraciones de ácido (10, 15 y 20% v/v). Las concentraciones de metales en solución de los ensayos cinéticos de lixiviación fueron medidas para tiempos de contacto de 0, 15, 30, 60 y 90 minutos, en cada caso. De manera esquemática, los ensayos de lixiviación ácida se ejecutaron así:

- Pesar 10 gr. de muestra en una balanza digital, marca OHAUS modelo Adventurer.
- Agregar 100 ml. de la solución lixiviante, empleando cilindros graduados, marca PIREX de 100 ml. de capacidad.
- Mezclar la muestra de ceniza con el ácido en matraces de 250 ml., marca BOECO y KIMAX.
- Colocar los matraces en equipos agitadores con medio de calentamiento, marca CIMAREC, durante 15, 30, 60 o 90 min. según corresponda.
- Filtrar por gravedad cada muestra, utilizando un papel de filtro cualitativo marca Doble Rings de 12.5 mm. de diámetro.

- Se guardaron las muestras lixiviadas y filtradas en envases con capacidad de 60 ml. de PEBD, para su posterior análisis mediante absorción atómica con llama.

Las determinaciones de la concentración del metal en solución se realizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica con llama, en un instrumento marca Perkin Elmer, modelo 3030B. Los análisis se realizaron, para cada una de las muestras, siguiendo la metodología descrita en SMWW(8) según N° 3500 – Ni para el Níquel y N° 3500 – V-B para el Vanadio.

El contenido de Vanadio y Níquel en las muestras de oil fly ash se determinó mediante análisis por absorción atómica con llama previa oxidación de la materia orgánica utilizando como reactivos ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido perclórico ($HClO_4$).

Resultados y Discusión

Los ensayos cinéticos de lixiviación ácida se realizaron para las muestras de oil fly ash, muestra original, fracción pulverizada (-90+160) y la fracción granular (-40+90), para los agentes lixiviantes ácidos clorhídrico (HCL) y ácido fluorhídrico (HF) a las concentraciones de 10, 15 y 20% (v/v). Los resultados son expresados en términos de la concentración del metal en la fase líquida (mg/ l) versus el tiempo de contacto como función del agente lixiviante y de la granulometría del oil fly ash. De manera complementaria, se obtienen las concentraciones instantáneas del metal en las cenizas volantes como función de las variables operacionales, por balance de materiales entre las fases líquida y sólida del sistema de lixiviación.

Para ilustrar la cinética de lixiviación ácida sobre el oil fly ash, se presenta en las figuras 1-6 para la fracción pulverizada del oil fly ash en términos del Níquel y en las figuras 7-12 en términos del Vanadio. Del análisis de las referidas figuras, se observa que la concentración del metal en el agente lixiviante se incrementa a medida que transcurre el tiempo de contacto hasta alcanzar valores estacionarios de equilibrio bajo las diferentes condiciones de lixiviación. Tal comportamiento coincide con la representación difusional de la cinética de lixiviación para el oil fly ash propuesta por Rosas (6) y Hernández (9):

$$\frac{dC^o}{dt} = K_L a (C^* - C^o) \quad (1)$$

Para la fase lixiviante con $K_L a$ como coeficiente de transferencia de masas, C^o la concentración del metal a cualquier tiempo de contacto y C^* en valor estacionario o de equilibrio.

$$\frac{dq^o}{dt} = K_S a (q^o - q^*) \quad (2)$$

Para la fase sólida con $K_S a$ como coeficiente de transferencia de masa, q^o la concentración del metal en el oil fly ash a cualquier tiempo de contacto y q^* el valor estacionario o de equilibrio.

Del análisis de las variables operacionales, se destaca:

I. Efecto de la granulometría

Comparando las cantidades de vanadio y níquel extraídas para cada granulometría, se observa que la mayor cantidad de vanadio y de níquel recuperada de las cenizas, se obtuvo en los ensayos de lixiviación utilizando la granulometría de -90+160 mesh; la máxima concentración de vanadio se obtuvo en el lixiviado de esta granulometría con 3717.60 ppm y lo mismo ocurrió para el caso de níquel, con 301.90 ppm. La segunda mejor extracción se obtuvo con el tamaño de muestra original y por último en el tamaño -40+90 mesh. Esto se debe a que la operación de lixiviación se ve favorecida por el aumento de la superficie por unidad de volumen de sólido y por la disminución de las distancias radiales que se deben atravesar al interior de los sólidos. Sin embargo, se observa mejor extracción con la muestra original que

con la muestra de -40+90 mesh, esto se produce por la presencia en la muestra original de partículas tanto pulverizadas como con mayor tamaño de grano.

II. Efecto de la concentración del agente lixiviante

Las concentraciones de HCl utilizadas, tanto para níquel como para vanadio, fueron 10%, 15% y 20%. En los ensayos con HCl, se observa que para la extracción de los 2 metales, existe una relación entre el tiempo de contacto, la granulometría y el efecto que causa la concentración del ácido; para la recuperación de Ni, partiendo de la granulometría original se observan las mejores extracciones a los mayores tiempos, donde la mayor extracción correspondiente a 151.83 mg/L ocurrió a 15% y 90 min, la segunda mejor extracción, de 148.93 mg/L se observa con 20% de concentración y 90 min, seguida por 143.29 mg/L con 10% de concentración y 60 min de contacto. En el caso de V, se observan las mejores extracciones a los 90 min de contacto, donde la mayor extracción es de 2162.57 mg/L con 20% de concentración, luego 2118.04 mg/L con 15% y por último 2033.92 mg/L con 10%; para Ni las mejores extracciones con granulometría -40+90 mesh, sucedieron a los 90 min de contacto, obteniendo 135.10 mg/L con 20% de concentración, 141.59 mg/L con 10% y 118.89 mg/L con 15%. En el caso de V, se observan las mejores extracciones a los 90 min de contacto, donde la mayor concentración del ácido extrajo 1939.90 mg/L, luego 1943.20 mg/L con 10% de concentración y por último 1669.40 mg/L con 15%; y en el caso de la granulometría -90+160 mesh, en el lixiviado de Ni, el tiempo más efectivo fue de 60 min obteniendo 259.25 mg/L con 20% de concentración y 231.60 mg/L con 10%, esto se observa en las tablas 7 y 13 Para Vanadio, el tiempo de contacto más efectivo fue a los 30 min, donde la mayor extracción fue de 3101.97 mg/L con 15% de ácido, seguida por 2963.42 mg/L con 20% y 2902.86 mg/L con 10%. Utilizando HF, también existe una relación entre el tiempo de contacto, la granulometría y el efecto que causa la concentración del ácido. Para Ni, la mejor extracción con granulometría original, se observa a los 30 min de contacto, siendo 176.31 mg/L con 20% de ácido, seguida por 160.53 mg/L con 10% de HF y 90 min de contacto. En el caso de V, la mayor extracción se encuentra a los 90 min de contacto, 2696.16 mg/L con 20% de concentración y a los 30 min de contacto 2138.65 mg/L con 15%; en la granulometría -40+90 mesh, se observa en Ni la mejor extracción a los 90 min de contacto, siendo 167.95 mg/L con 15% de concentración, luego 143.21 mg/L con 10% y 119.23 mg/L con 20%. Para V, las mejores extracciones se dan a los 90 min de contacto, obteniendo los siguientes valores, 1958.04 mg/L con 10%, 1769.19 mg/L con 20% de HF y 1420.95 mg/L con 15% de concentración; en la granulometría -90+160 mesh, las mejores extracciones de Ni se dieron a los 90 min de contacto, teniendo 301.90 mg/L con 10% de ácido y 282.46 mg/L con 20%. En el caso de V, las mejores extracciones se encuentran a los 90 min de contacto, teniendo 3717.60 mg/L con 10% de concentración, 3093.69 mg/L con 20% y 2900.57 mg/L con 15%.

III. Comportamiento de la cinética de lixiviación

Los datos experimentales obtenidos nos permiten calcular la cinética, tanto de la fase líquida como de la sólida, nos permiten determinar cuál de las fases es la predominante, ya que la constante de menor valor indica mayor resistencia en esa fase y por tanto, esa es la fase que rige el proceso; también, se encuentran valores identificados como q^* , que representan la concentración de equilibrio de cada metal en la fase sólida y otros identificados como C^* , que representan la concentración de equilibrio en la fase líquida. Se puede decir que para todos los ensayos realizados para la recuperación de vanadio, se obtuvo que la fase dominante es la fase sólida, las constantes correspondientes a las fases sólidas se encuentran en un rango comprendido entre $K_{sa}=7.246 \times 10^{-4}$ con valores de $q^*=8.647$ y $C^*=3080.776$ donde se logra extraer 70.71% de V con HCl 15% (Tabla 28) y $K_{sa}=3.898 \times 10^{-2}$ con un $q^*=7.906$ y $C^*=1889.769$, donde se logra extraer 71.01% del metal con HF al 10%. En el caso de níquel, la mayoría de las muestras arrojaron que la fase dominante también era la sólida, en un rango comprendido entre $K_{sa}=5.298 \times 10^{-3}$ con $q^*=3.589 \times 10^{-1}$ y $C^*=165.512$, donde se logra extraer 72.26% del metal con HF 20% y $K_{sa}=3.846 \times 10^{-2}$

con $q^*=7.774 \times 10^{-1}$ y $C^*=147.328$, donde se extrae 61.04% del metal con HCl 20%, exceptuando algunos casos para la recuperación de níquel con ácido clorhídrico.

IV. Comportamiento del Factor de Enriquecimiento

Por los datos obtenidos en las tablas anteriores, se pudo observar lo siguiente: en el caso de níquel lixiviado con HCl, las mejores extracciones ocurrieron con la granulometría -90+160 mesh, demostrando que a medida que aumenta la concentración del ácido, aumenta también la concentración del metal en la solución, con un porcentaje de enriquecimiento hasta de $E_v=0.7016$. En los ensayos realizados con HF también se dan las mejores extracciones en la menor granulometría, obteniendo un $E_v=0.7053$ al 15% de concentración y un $E_v=0.7616$ a 20%, aunque la mayor extracción se observa a la menor concentración del ácido con un $E_v=0.8171$ al 10% de concentración de ácido. En el caso de vanadio con HCl, las mejores extracciones ocurrieron con la granulometría -40+90 mesh, obteniendo un $E_v=0.7064$ al 10% y un $E_v=0.7035$ al 20% de HF, exceptuando el mejor valor obtenido el cual se encontró con la granulometría de -90+160 mesh con 15% de ácido y un $E_v=0.7071$. En los ensayos realizados con HF, se obtuvo la mayor recuperación a la concentración de 20% con un $E_v=0.8758$, en este caso, se puede afirmar que esta muestra de granulometría original contiene una gran cantidad de partículas pulverizadas, y por esto se reporta la mayor recuperación.

Figura 1. Cinética de lixiviación del níquel con HCl 10%

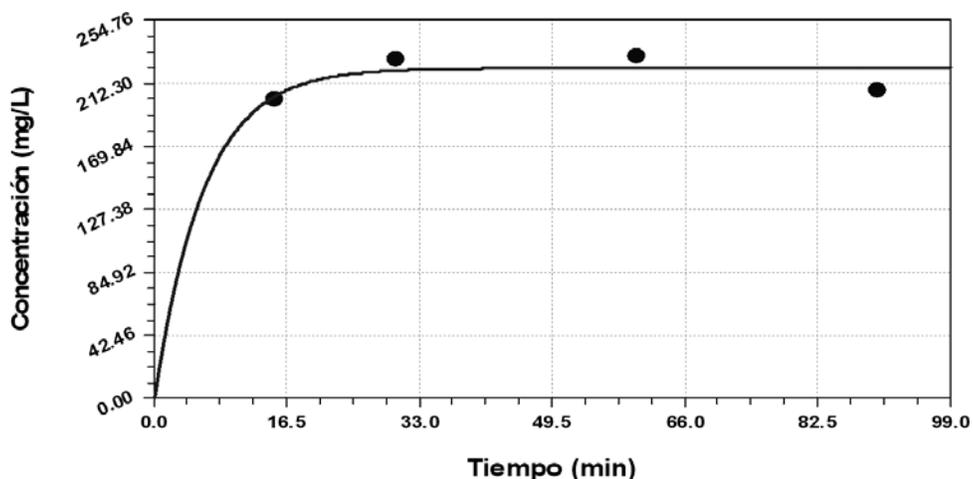


Figura 2. Cinética de lixiviación del níquel con HCl 15%

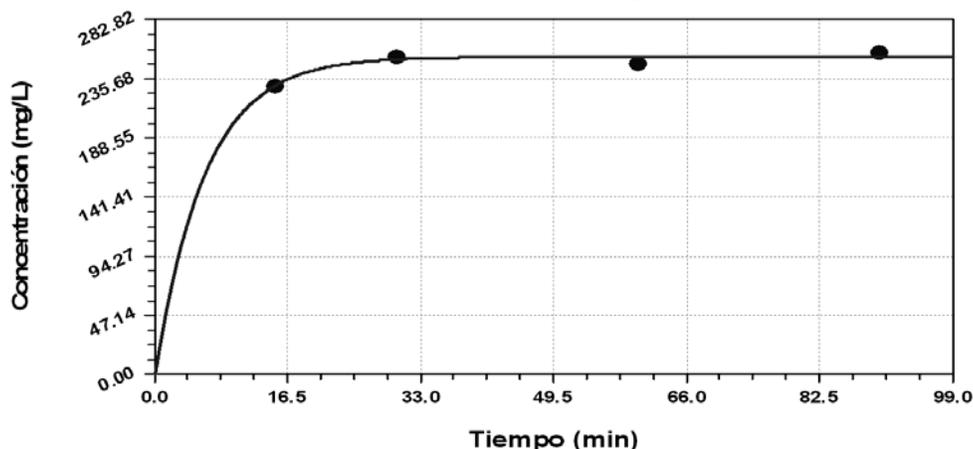


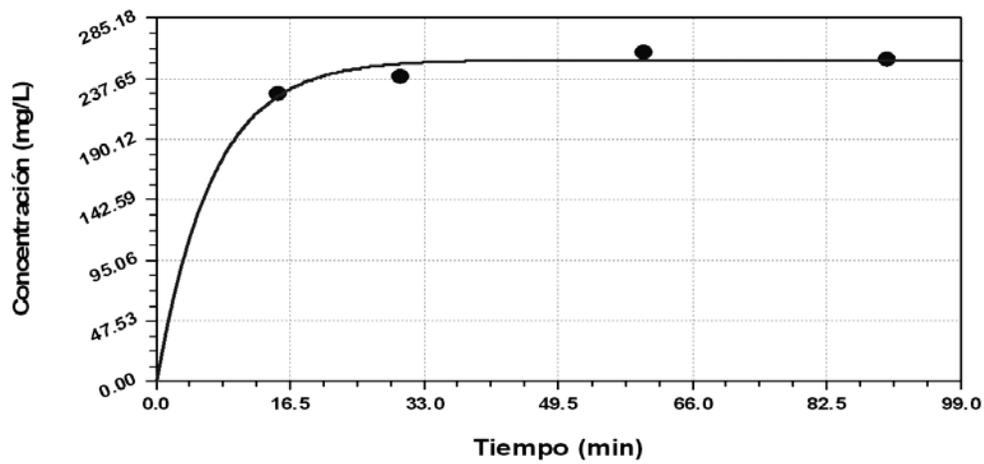
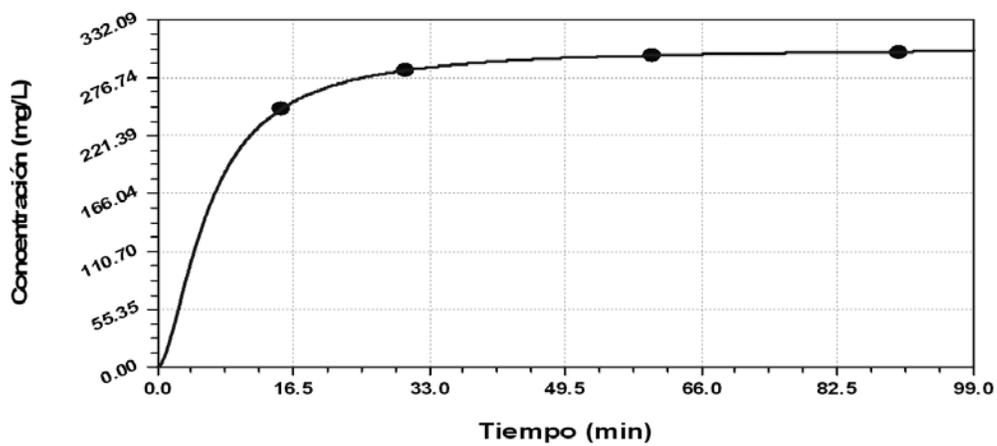
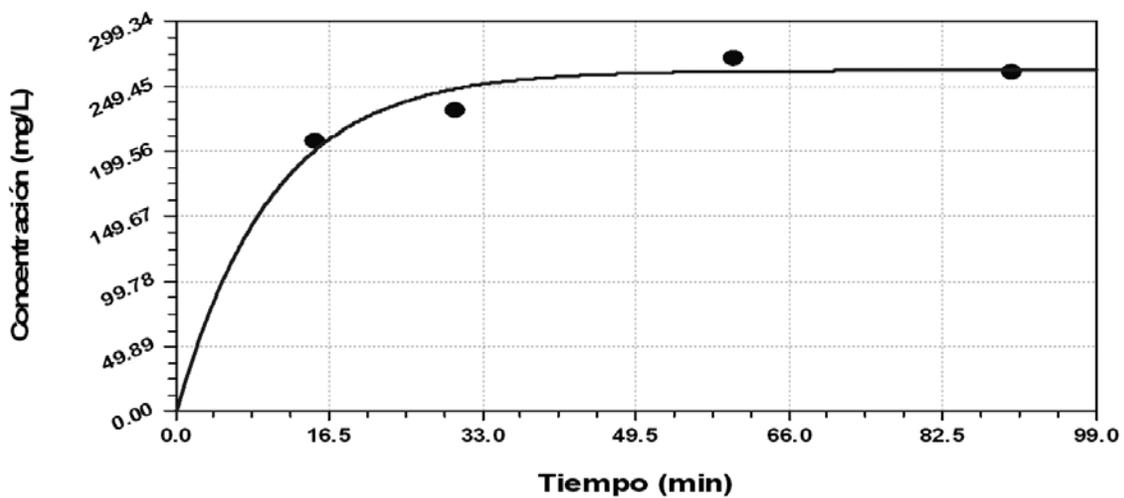
Figura 3. Cinética de lixiviación del níquel HCl 20%**Figura 4. Cinética de lixiviación del níquel con HF 10%****Figura 5. Cinética de lixiviación del níquel con HF 15%**

Figura 6. Cinética de lixiviación del níquel con HF 20%

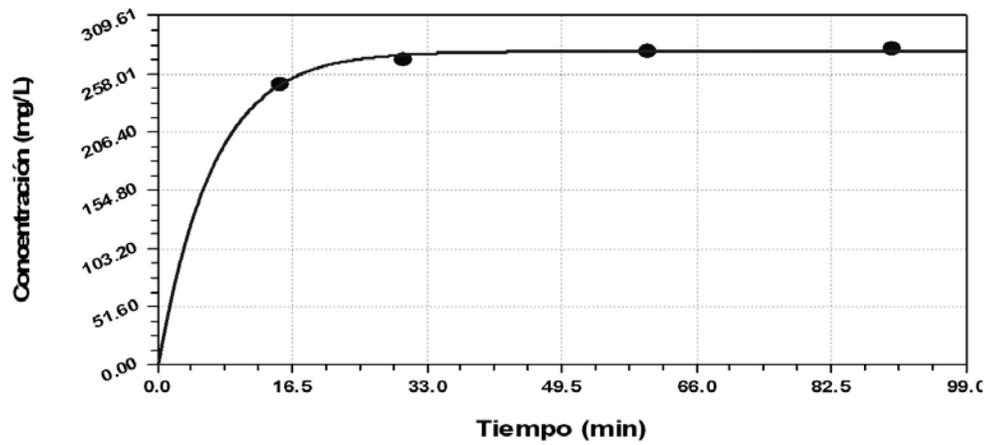


Figura 7. Cinética de lixiviación del vanadio con HCl 10%

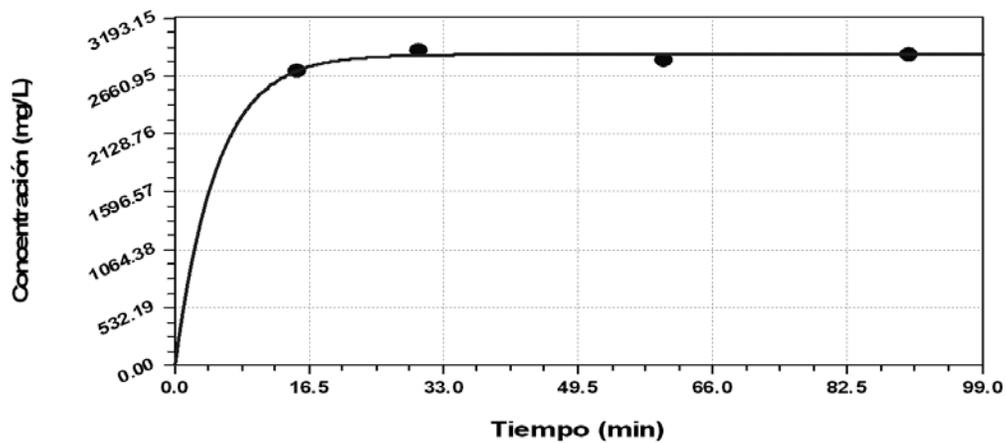


Figura 8. Cinética de lixiviación del vanadio con HCl 15%

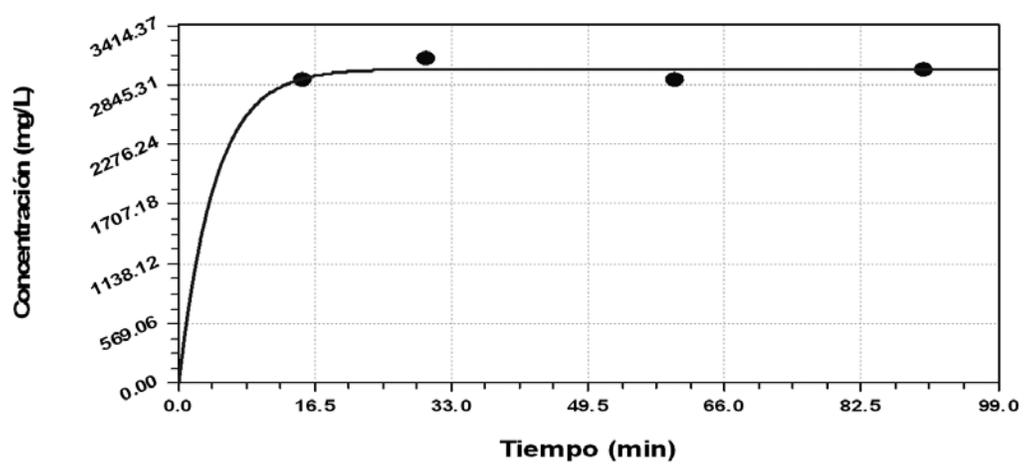


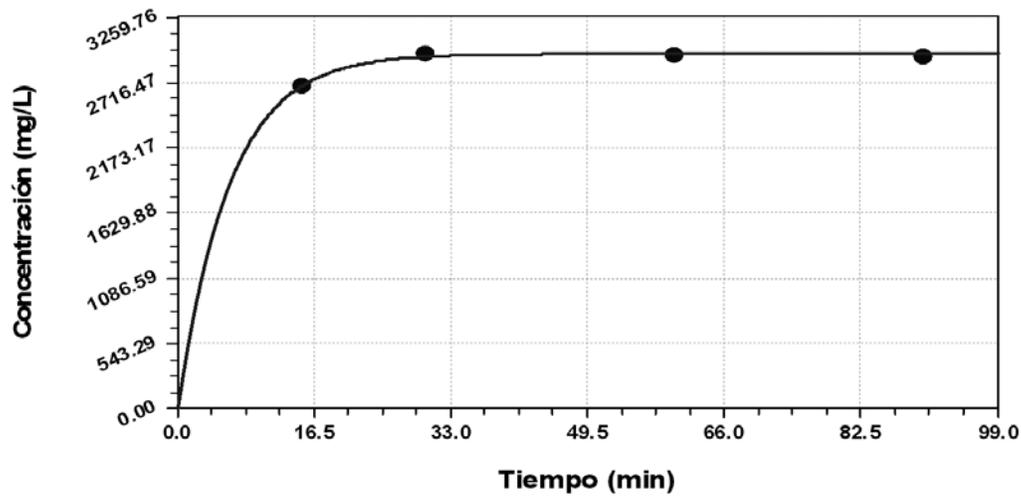
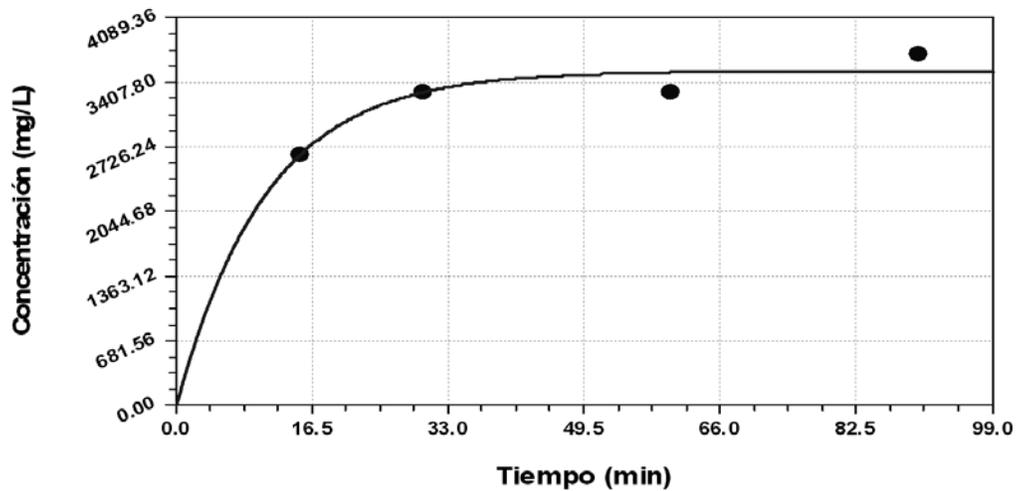
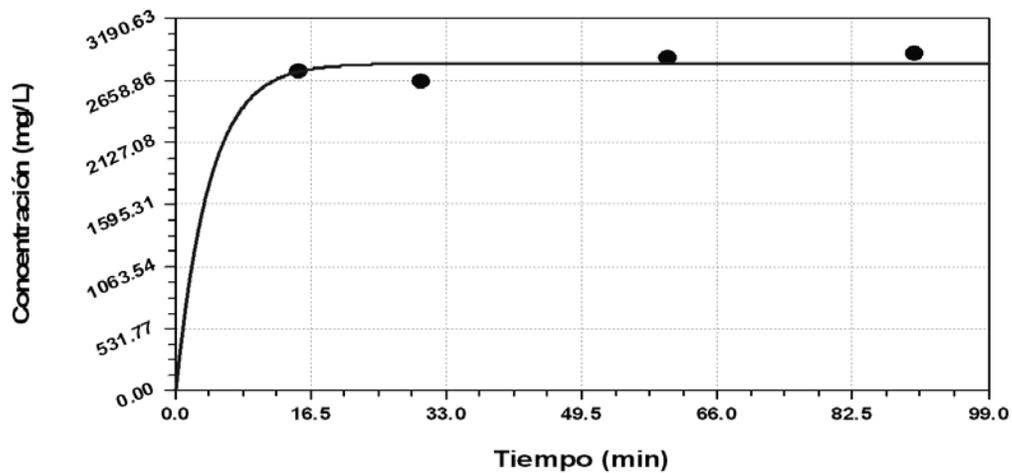
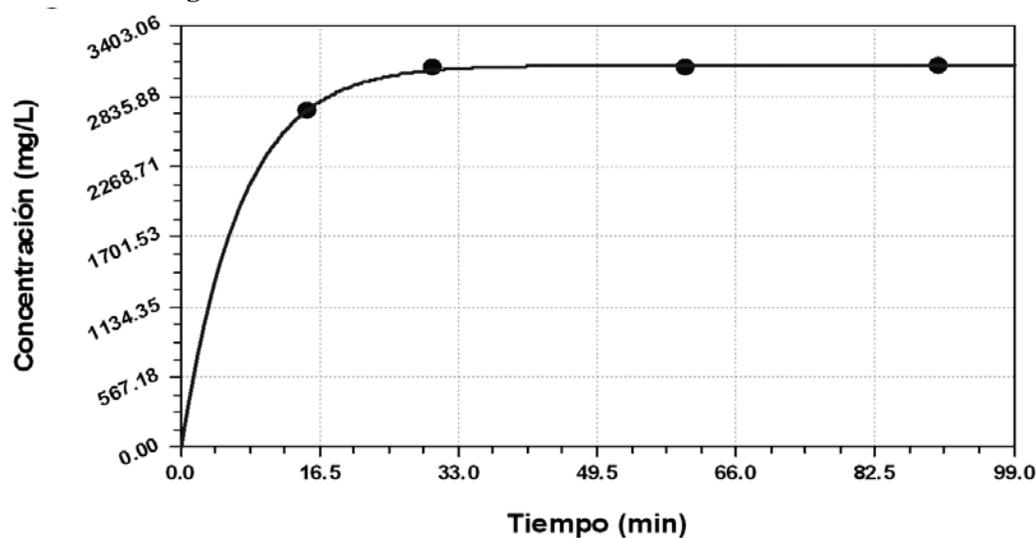
Figura 9. Cinética de lixiviación del vanadio con HCl 20%**Figura 10. Cinética de lixiviación del vanadio con HF 10%****Figura 11. Cinética de lixiviación del vanadio con HF 15%**

Figura 12. Cinética de lixiviación del vanadio con HF 20%



Conclusiones

Del análisis de los resultados se derivan las siguientes conclusiones:

Los resultados obtenidos permiten concluir que para la óptima recuperación de níquel, las condiciones operacionales para la lixiviación ácida por carga fueron las siguientes:

Ácido fluorhídrico al 10% p/p, tamaño de partícula -90+160 mesh y 90 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 301,9036 mg/L. y un factor de recuperación de 0,8171.

Ácido clorhídrico al 20% p/p, tamaño de partícula -90+160 mesh y 60 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 259,2464 mg/L. y un factor de recuperación de 0,7016.

Los resultados obtenidos permiten concluir que para la óptima recuperación de vanadio, las condiciones operacionales para la lixiviación ácida por carga fueron las siguientes:

Ácido fluorhídrico al 20% p/p, tamaño de partícula original y 30 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 2696,157 mg/L. y el mayor factor de recuperación, de 0,8758.

Ácido clorhídrico al 15% p/p, tamaño de partícula -90+160 mesh y 30 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 3103,9743 mg/L. y un factor de recuperación de 0,7071.

El mejor agente lixivante para la recuperación de vanadio y níquel, resultó ser el ácido fluorhídrico.

La granulometría de las cenizas volantes influye notablemente en la recuperación de vanadio y níquel, en general se obtuvo mayor extracción en la granulometría -90+160 mesh, aunque la mejor recuperación de vanadio con HF se dio a la granulometría original, esto se debe al carácter fuerte del ácido y a la presencia de partículas de diferentes tamaño de grano en la muestra original.

En cuanto a la concentración de la solución lixivante, en la recuperación de níquel mediante HCl, a mayor concentración de ácido mayor recuperación del metal; sin embargo al recuperar níquel con HF la solución de menor concentración del mismo fue más efectiva. En el caso de la recuperación de vanadio utilizando HCl, la mayor extracción se da con la concentración del ácido a 15%; no obstante al recuperar vanadio con HF la solución de mayor concentración permitió la mejor extracción.

Referencias bibliográficas

1. Piña L., Dorante E., García C., Gonzalez J. y Martinez K., Efecto de los variantes operacionales en la lixiviación acida de metales pesados presentes en el oil fly ash, *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 27, No. 1, 33-40, Abril 2004.
2. González J., García C., Rincón C., Villalobos E. y Martinez K., Concentración de vanadio y níquel en cenizas volantes por combustión controlada, *Revista Interciencia*, Vol. 29, No. 9, 504-509, Septiembre 2004.
3. Shanshool J., Mousa K. an Obaid R., Kinetic study on Vanadium recovery from oil fired power stations, Nahrain University, College of Engineering Journal, *NUCEJ*, Vol. 12, No. 2, 151-160, 2009.
4. Mousa K., Al- saady F. and Mahmood M., Nickel recovery from residue of heavy oil using nitric acid, *Journal of Petroleum Reserch and Studies*, Vol. 3, 87-96, 2011.
5. Mousa K., Ali I. and Hadi H., Extraction of nickel from fly ash of heavy oil using ammonium hydroxide, *Al- Qadisiya Journal for Engineering Sciences*, Vol. 5, No. 1, 38-43, 2012.
6. Rojas M., Martínez K., González J., Rincón C., Alaña J. y García C., Análisis difusional de la lixiviación acida de cenizas volantes, *Revista Venezolana de Tecnología y Sociedad*, Vol. 2, No. 1, 11-28, 2009.
7. Akita S., Maeda T., and Takeuchi H., Recovery of Vanadium and Nickel in fly ash from heavy oil, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. No. 65, 310.-345, 1995.
8. SMWW, Standard methods for the examination of water and wastewater, Edited by Clesceri L.S., Greenburg A.E and Eaton A.D., 20th Edition American Public Health Association Washington DC; USA., pp. 103-105, 1998.
9. Hernández J. Modelo de Transferencia de Masa para la lixiviación diferenciada del oil fly ash, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela (2013).

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

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

Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería,
Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo - Venezuela
oswaldorussian1706@gmail.com, vrsv92@hotmail.com, gerardojgutierrezd@hotmail.com

Recibido: 15-02-2013 Aceptado: 20-09-2013

Resumen

La relación de aspecto es el cociente de las dos dimensiones de un contorno rectangular. El concepto se aplica para caracterizar cinco modelos estructurales, con el objetivo de cuantificar la influencia del mismo en el comportamiento estructural de edificaciones aporticadas de concreto armado. En el estudio se diseñaron edificaciones volumétricamente similares con relaciones de aspecto de 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 y 3:1. Después de obtenidos los resultados del análisis de cada modelo, los valores de desplazamientos, derivas, reacciones de apoyo, período fundamental, corte basal y consumo de material, fueron evaluados en paralelo y se establecieron tendencias de variación que definen su comportamiento como función de la variable. Metodológicamente, el estudio se ubica en el tipo descriptivo, no experimental, transeccional. Se implementó la observación documental para la determinación de las condiciones de contorno de los modelos, según las especificaciones nacionales. En el análisis de los parámetros se determinó una tendencia de disminución potencial de los desplazamientos nodales, el período fundamental y el consumo de material en función de la relación de aspecto. Por el contrario, los valores de deriva y corte basal presentaron una tendencia de incremento con respecto a la variable, siendo las líneas de forma logarítmica y potencial respectivamente.

Palabras clave: Relación de aspecto, geometría vertical, edificaciones aporticadas, concreto armado, simetría.

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

Abstract

The aspect ratio is the quotient of the two dimensions in a rectangular contour. This concept is used to characterize five structural models in order to quantify the influence of said quotient in the structural behavior of framed reinforced concrete buildings. In the study, volumetrically equivalent buildings with an aspect ratio of 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 and 3:1 were designed. Once the analysis' results were obtained for each model, the values for displacements, relative displacements between levels, support reactions, fundamental vibration period, base shear and material usage were evaluated in parallel in order to establish tendency lines that define their behavior as a function of the variable. Methodologically, the study has a cross-sectional, non experimental, descriptive design. Documentary

observation was implemented in order to find the technical data required to define de boundary conditions for each model, in consonance with the national code. In the analysis of the parameters, a decremental tendency was found for the nodal displacements, fundamental vibration period and material usage as a function of the aspect ratio. On the contrary, the values for relative displacements between levels and base shear presented an incremental tendency in relation to the variable.

Key words: Aspect ratio, vertical geometry, framed buildings, reinforced concrete, symmetry.

Introducción

En esta investigación, el objetivo fundamental fue analizar la influencia de la relación de aspecto de la geometría vertical de las edificaciones de concreto armado, en su comportamiento estructural. La relación de aspecto de un plano vertical se define como el cociente de las dimensiones horizontal y vertical del edificio en dicho plano. El estudio consiste en la proyección de cinco (5) modelos estructurales en concreto armado con diferente relación de aspecto y volumétricamente equivalentes, sometidos a cargas permanentes, variables y sísmicas.

Los modelos fueron analizados para determinar las líneas de tendencia que definen el comportamiento de los siguientes parámetros: desplazamientos nodales, derivas, reacciones de apoyo, período natural, corte basal y consumo de material, en función de la relación de aspecto.

Inicialmente, se presenta una síntesis de los fundamentos y procedimientos metodológicos que se aplicaron en la realización del trabajo. Posteriormente, se presenta un resumen de los resultados obtenidos, en concordancia con los objetivos y fases de la investigación y, finalmente, se plantean las conclusiones del estudio.

Metodología

Los datos fueron obtenidos a través de la aplicación del análisis estructural de los modelos, llevado a cabo mediante la implementación de teorías y modelos matemáticos reconocidos, sin manipular los elementos que definen el fenómeno, por lo cual se determina esta investigación de tipo descriptivo. Por otra parte, el diseño de la misma es no experimental transeccional.

La muestra está representada por cinco (5) modelos estructurales de relación de aspecto 1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1, cuyo uso es habitacional y están localizados en una zona sísmica del tipo Z3 sobre un suelo tipo S2.

Para llevar a cabo esta investigación se plantearon cuatro (4) fases. La primera consistió en la conceptualización geométrica de los modelos. La segunda fase se basó en el predimensionamiento de los elementos estructurales de cada modelo, a partir de la cual se determinaron sus propiedades geométricas. Una tercera fase abarcó el cálculo y diseño estructural de los modelos. En ésta, los resultados de interés corresponden a los parámetros: desplazamientos nodales, derivas, reacciones de apoyo, período fundamental, corte basal y consumo de material. Finalmente, en la cuarta fase se tabularon los resultados obtenidos con respecto a los parámetros de interés, obteniendo además líneas de tendencia que definen el comportamiento de éstos con respecto a la variable en estudio.

Resultados

Conceptualización Geométrica de los Modelos

Se determinó el área de planta y la altura correspondiente a cada modelo, mediante la implementación de la ecuación 1, y considerando valores de relación de aspecto de 1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1. Las características se presentan en la tabla 1 y se muestran en la figura 1.

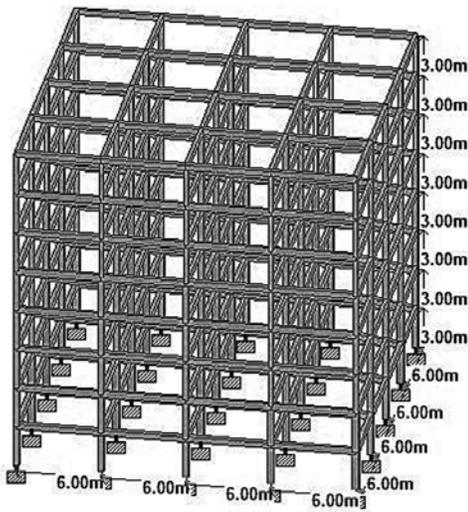
$$V = A_p \times h \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde, V: volumen referencial; A_p : área de planta del modelo; h: altura del modelo.

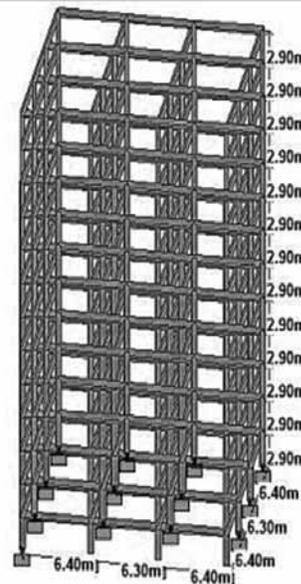
Tabla 1. Conceptualización geométrica de los modelos

Modelo	H/V	A_p (m ²)	H (m)	Niveles	V (m ³)
1 (1:1)	1.00	576.00	24.0	8	13824.00
2 (1:2)	0.51	361.81	37.7	13	13753.34
3 (2:1)	2.02	924.16	15.0	5	13862.40
4 (1:3)	0.34	278.89	49.6	16	13832.94
5 (3:1)	2.97	1190.25	11.6	4	13607.53

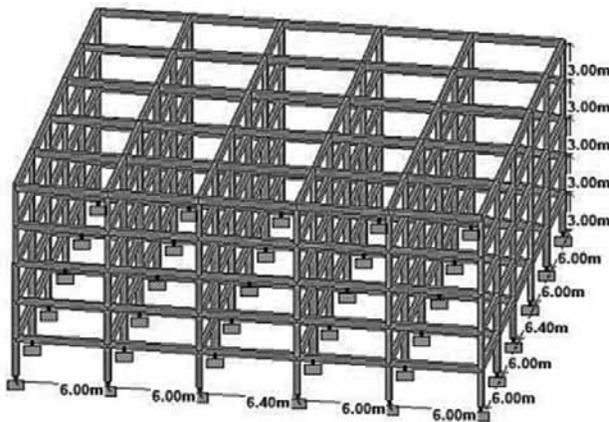
Figura 1. Modelos estructurales



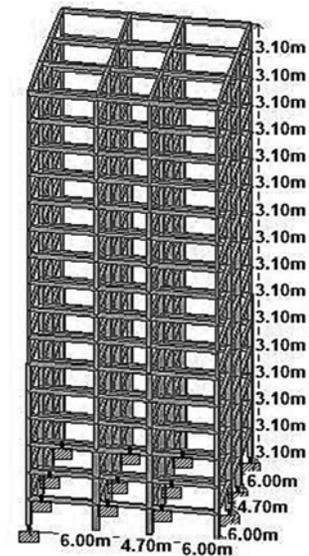
Modelo 1 (1:1)



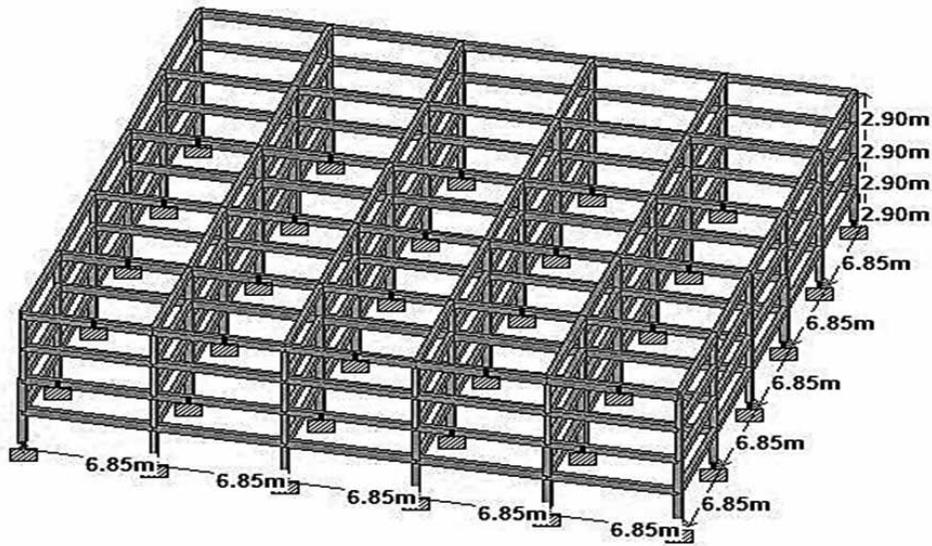
Modelo 2 (1:2)



Modelo 3 (2:1)



Modelo 4 (1:3)



Modelo 5 (3:1)

Predimensionamiento de los Modelos

Considerando las configuraciones geométricas presentadas en la figura 1, se calcula un espesor ponderado de la losa para cada modelo, según lo establecido por la Norma COVENIN 1753:2006 [1, pág. 56] y expresado por Rojas [3, pág. 55], utilizando las ecuaciones 2 a 6.

Losa nervada simplemente apoyada:

$$e=L/16 \quad (\text{Ec. 2})$$

Losa nervada continua en un extremo:

$$e=L/18.5 \quad (\text{Ec. 3})$$

Losa nervada continua:

$$e=L/21 \quad (\text{Ec. 4})$$

Losa nervada en voladizo:

$$e=L/8 \quad (\text{Ec. 5})$$

$$e_p = \frac{\sum A_i \times e_i}{\sum A_i} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde, e: espesor de la losa; L: luz entre apoyos; e_i : espesor ponderado; A_i : área de la losa i.

Los resultados obtenidos para las losas de cada modelo se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Espesores de losa

Modelo	Espesor de loseta (cm)	Altura del nervio (cm)	Espesor total (cm)	Ancho de nervios (cm)	Ancho de bloques (cm)	Altura de bloques (cm)
1 (1:1)	5	25	30	10	40	25
2 (1:2)	5	30	35	10	40	30
3 (2:1)	5	25	30	10	40	25
4 (1:3)	5	25	30	10	40	25
5 (3:1)	5	30	35	10	40	30

Considerando espesores de 30 cm y 35 cm, se determinan las cargas permanentes y variables que actúan en cada caso. Un resumen de estas cargas se presenta en la tabla 3.

Tabla 3. Carga sobre las losas

Modelo	Carga permanente (kgf/m ²)	Carga permanente última (kgf/m ²)	Carga variable (kgf/m ²)	Carga variable última (kgf/m ²)
1 (1:1)	513.00	615.60	175.00	280.00
2 (1:2)	538.00	645.60	175.00	280.00
3 (2:1)	513.00	615.60	175.00	280.00
4 (1:3)	513.00	615.60	175.00	280.00
5 (3:1)	538.00	645.60	175.00	280.00

Para el caso de las vigas, el dimensionamiento se realizó según lo planteado por Rojas [3, pág. 58], utilizando las ecuaciones empíricas 7 y 8.

$$h_v = L / 12.5 \quad (\text{Ec. 7})$$

$$b_o = 0.6 \times h_v \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde, h_v : altura de la viga; L : luz entre columnas; b_o : ancho de la viga.

Las dimensiones de vigas para cada modelo se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Dimensiones de vigas

Modelo	Tipo	Ancho (cm)	Altura (cm)
1 (1:1)	VC (X)	30	50
	VA (Z)	30	45
3 (2:1)	VC (X)	30	55
	VA (Z)	30	50
5 (3:1)	VC (X)	30	55
	VA (Z)	30	50
2 (1:2)	VC (X)	30	55
	VA (Z)	30	45
4 (1:3)	VC (X)	30	60
	VA (Z)	30	55

Las dimensiones de columnas se calcularon a través la aplicación de las ecuaciones 9 a 12, y la tabla 5, planteadas por Rojas [3, págs. 67-69], considerando sólo fuerzas axiales.

$$Pu_i = \sum_{j=1}^n CPu_j + FRCV_i \sum_{j=1}^n CVu_j + 1.2 \sum_{j=1}^n Ppcol_j \quad (\text{Ec. 9})$$

$$g = (t - 2d')/t \quad (\text{Ec. 10})$$

$$Ag = Pu / (f'c \times Ku) \quad (\text{Ec. 11})$$

$$tx = ty = \sqrt{Ag} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde, Pu_i : carga total actuante en la columna; CPu_j : carga permanente sobre la columna; $FRCV_i$: factor de reducción de carga variable del piso; CVu_j : carga variable sobre la columna; $Ppcol_j$: peso propio de la columna; g : relación entre la separación de los aceros con respecto a la dimensión de la columna; t : altura de la sección transversal de la columna; d' : recubrimiento de cálculo; Ag : área de la sección transversal de la columna; Pu : carga actuante mayorada; $f'c$: resistencia a la compresión del concreto; Ku : relación entre la carga actuante, las dimensiones de la sección y la resistencia; tx , ty : dimensiones de la columna.

Ku es tomado de la tabla 5. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 6 a 10:

Tabla 5. Valores de Ku

G	Columnas internas (e/t)=0.15	Columnas externas (e/t)=0.20
0.6	0.54	0.47
0.7	0.56	0.49
0.8	0.57	0.50

Tabla 6. Columnas - Modelo 1 (1:1)

Elemento		Ancho (cm)			Alto (cm)		
Piso		1 a 3	4 a 6	7 y 8	1 a 3	4 a 6	7 y 8
Columnas	Interiores	45	40	35	45	40	35
	Exteriores	40	35	30	40	35	30

Tabla 7. Columnas - Modelo 2 (1:2)

Elemento		Ancho (cm)					Alto (cm)				
Piso		1 a 3	4 a 6	7 a 9	10 y 11	12 y 13	1 a 3	4 a 6	7 a 9	10 y 11	12 y 13
Columnas	Interiores	65	60	50	45	40	65	60	50	45	40
	Exteriores	50	45	40	35	30	50	45	40	35	30

Tabla 8. Columnas - Modelo 3 (2:1)

Elemento		Ancho (cm)		Alto (cm)	
Piso		1 a 3	4 y 5	1 a 3	4 y 5
Columnas	Interiores	40	35	40	35
	Exteriores	35	30	35	30

Tabla 9. Columnas - Modelo 4 (1:3)

Elemento		Ancho (cm)						Alto (cm)					
Piso		1 a 3	4 a 6	7 a 9	10 a 12	13 a 15	16	1 a 3	4 a 6	7 a 9	10 a 12	13 a 15	16
Columnas	Interiores	60	55	50	45	40	35	50	45	40	35	30	30
	Exteriores	50	45	40	35	30	30	50	45	40	35	30	30
	Esquinas	40	35	30	30	30	30	40	35	30	30	30	30

Tabla 10. Columnas - Modelo 5 (3:1)

Elemento		Ancho (cm)		Alto (cm)	
Piso		1 a 3	4	1 a 3	4
Columnas	Interiores	40	35	40	35
	Exteriores	35	30	35	30

Cálculo Estructural y Procesamiento de Resultados

Un resumen de los resultados con respecto a los parámetros de interés se presenta en las tablas y figuras.

Los resultados con respecto a los desplazamientos nodales se presentan en la tabla 11 y las figuras 2 y 3.

Tabla 11. Desplazamientos traslacionales nodales - Valores máximos

Modelo	Relación de aspecto (H:V)	Desplazamientos en X (mm)	Desplazamientos en Z (mm)
1	1:1	39.092	42.829
2	1:2	55.437	59.477
3	2:1	24.653	26.113
4	1:3	65.247	64.914
5	3:1	20.798	22.193

Figura 2. Desplazamientos X vs. Relación de aspecto

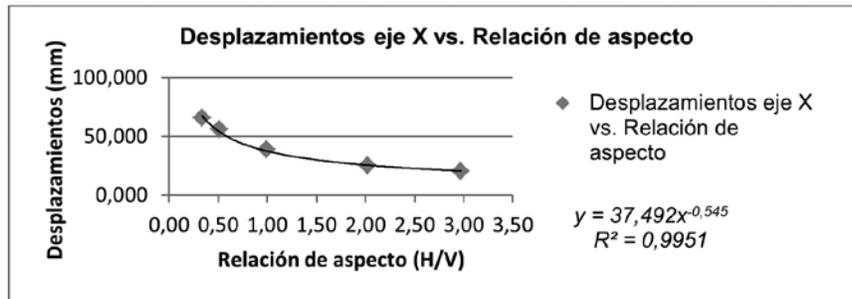
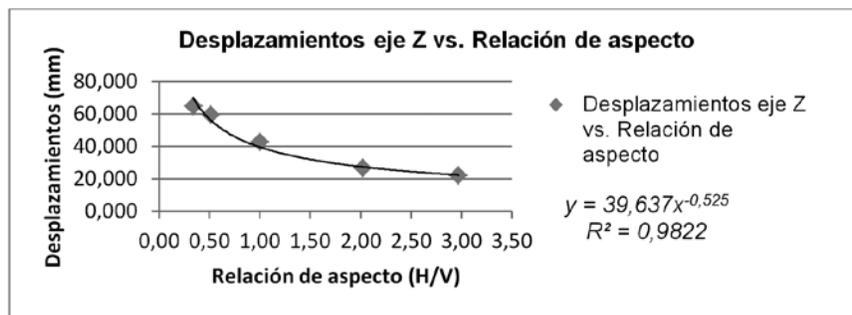


Figura 3. Desplazamientos Z vs. Relación de aspecto



En ambos casos se presentó una tendencia potencial de decremento de los máximos desplazamientos traslacionales nodales en función de la relación de aspecto.

Con respecto a los valores de derivas, se presenta un resumen de los datos obtenidos en la tabla 12 y las figuras 4 y 5.

Tabla 12. Derivas - Valores máximos

Relación de aspecto (H:V)	Derivas máximas en X (mm)	Derivas máximas en Z (mm)
1:3	4.945	5.394
1:2	5.629	6.511
1:1	6.535	7.261
2:1	6.255	6.701
3:1	6.517	7.009

Figura 4. Derivas X vs. Relación de aspecto

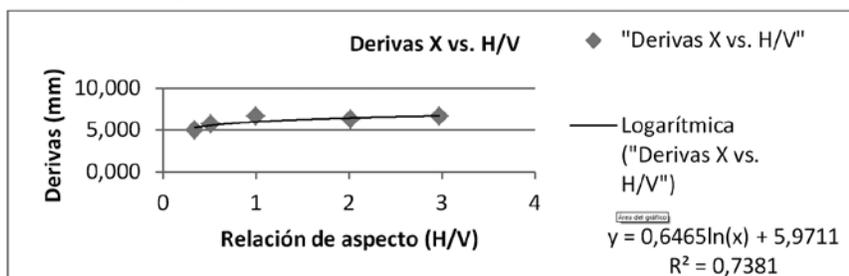
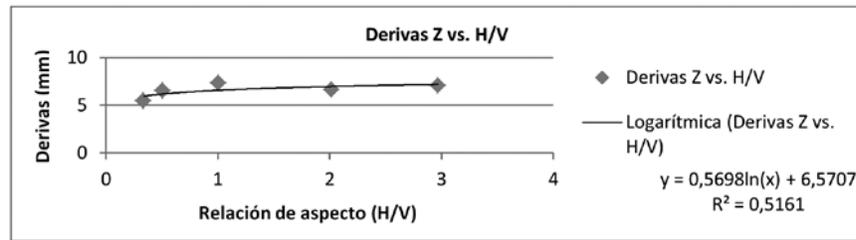


Figura 5. Derivas Z vs. Relación de aspecto



En ambos casos, se determinó una tendencia logarítmica de incremento de las derivas con respecto a la relación de aspecto, obteniéndose incrementos porcentuales del 31.66% y 29.94% para los ejes X y Z, respectivamente.

En relación al parámetro reacciones de apoyo, un resumen de los resultados obtenidos se presenta en la tabla 13.

Tabla 13. Reacciones de apoyo - Resumen

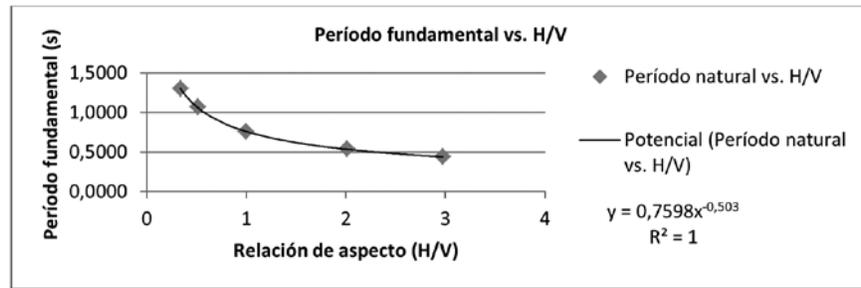
Modelo	Relación de aspecto (H:V)	Fy (tf)	Mx (tf.m)	Mz (tf.m)
1	1:1	351.53	12.95	13.13
2	1:2	658.38	29.80	30.46
3	2:1	225.11	11.59	12.08
4	1:3	573.28	17.24	20.91
5	3:1	243.44	14.15	14.50

En el caso de este parámetro se dificulta el establecimiento de una tendencia de variación clara, indicando que las reacciones de apoyo dependen principalmente del número de soportes. En consecuencia, los datos de la tabla 13 no se representan gráficamente.

Los resultados obtenidos con respecto al período fundamental, coeficiente sísmico y corte basal para el primer modo de vibración se presentan en la tabla 14, y los gráficos de período fundamental y corte basal en las figuras 6 y 7, respectivamente.

Tabla 14. Período fundamental, coeficiente sísmico y corte basal

Relación de aspecto (H:V)	hn (m)	T (s)	F (cps)	Ad	μ1	μ2	Cs	Vo (tf)
1:3	49.6	1.308	0.764	0.047	0.795	0.843	0.039	85.91
1:2	37.7	1.065	0.938	0.057	0.811	0.826	0.047	110.21
1:1	24.0	0.759	1.317	0.080	0.850	0.804	0.068	136.82
2:1	15.0	0.533	1.874	0.087	0.891	0.788	0.078	156.18
3:1	11.6	0.440	2.272	0.087	0.910	0.781	0.079	167.61

Figura 6. Período fundamental vs. Relación de aspecto

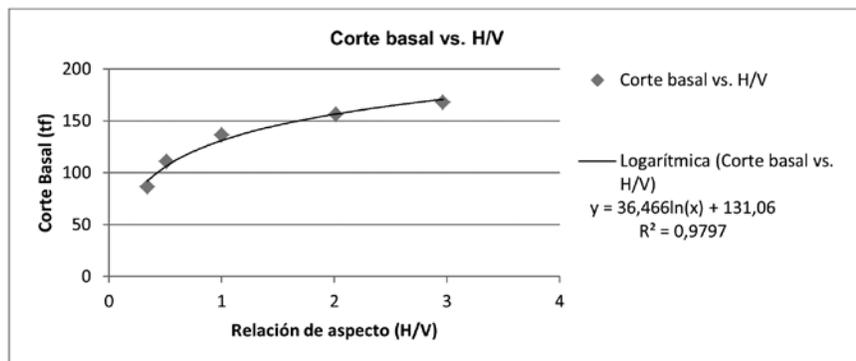
La tendencia derivada para el período fundamental resultó ser una de decremento potencial con un coeficiente de determinación R^2 igual a la unidad. La ecuación utilizada para calcular los períodos es una función potencial de la altura de la edificación, tal como lo define la Norma COVENIN 1756:2001 [2, pág. 45].

$$T=Ta=0.07(hn)^{0.75} \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde, $T=Ta$: período fundamental de la estructura; hn : altura de la edificación.

Se obtuvieron decrementos porcentuales entre relaciones de aspecto de 1:3 a 3:1 del 65.47%.

Los valores calculados de corte basal para el primer modo de vibración se reflejan en la figura 7 como función de la relación de aspecto.

Figura 7. Corte basal vs. Relación de aspecto

La ecuación 14 fue utilizada para calcular el corte basal en cada modelo. Ésta es establecida en la Norma COVENIN 1756:2001 [2, pág. 44].

$$Vo=Cs \times Wt \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde, Vo : corte basal; Cs : coeficiente sísmico; Wt : peso total del edificio

Considerando pesos similares, esta ecuación refleja lo representado en la figura 7 y la tabla 14: un incremento del corte basal conforme aumenta el coeficiente sísmico.

Finalmente, los resultados con respecto al consumo de concreto y acero de refuerzo se presentan como función de la relación de aspecto en las tablas 15 y 16.

Tabla 15. Volúmenes de concreto

Relación de aspecto (H:V)	Vigas y Columnas (m ³)	Losas (m ³)	Volumen total de concreto (m ³)	Volumen geométrico (m ³)
1:3	454.86	446.224	901.084	13832.94
1:2	435.92	521.678	957.598	13753.34
1:1	358.89	460.800	819.690	13824.00
2:1	354.92	462.080	817.000	13862.40
3:1	337.03	516.148	853.178	13607.53

Tabla 16. Consumo de acero de refuerzo

Relación de aspecto (H:V)	Modelo	Acero de refuerzo (lbf)	Acero de refuerzo (kgf)
1:3	4	112546.49	51051.09
1:2	2	123418.04	55982.42
1:1	1	96877.94	43943.83
2:1	3	80972.89	36729.30
3:1	5	85064.19	38585.12

Conclusiones

• Los parámetros de comportamiento estructural varían según distintas tendencias en función de la relación de aspecto, para edificaciones volumétricamente similares de concreto armado. Revelando que esta variable geométrica tiene influencia que debe cuantificarse.

• La magnitud de los desplazamientos horizontales disminuye conforme aumenta la relación de aspecto (H/V). Se determinaron variaciones porcentuales del 68.12% y 65.81% para los desplazamientos en X y Z, respectivamente. Las líneas de tendencia derivadas producen valores de R² de 0.989 en promedio, representando el 98.9% de la varianza de las observaciones.

• Los valores de derivas presentan un leve incremento en tendencia logarítmica conforme aumenta la relación de aspecto, a pesar de que los desplazamientos traslacionales nodales tienen un comportamiento inverso. El incremento en las derivas en el eje X fue del 31.66%, y en el eje Z fue del 29.94%. Por el aumento en la rigidez de los elementos estructurales correspondientes a edificaciones con mayor altura, éstas son menos vulnerables a desplazamientos relativos, aunque su elevación las haga susceptibles a mayores desplazamientos absolutos.

• Las líneas de tendencia derivadas para definir las variaciones de las reacciones de apoyo de momentos presentan coeficientes de determinación R² de 0.347 y 0.492, representando sólo el 34.7% y 49.2% de la varianza de las observaciones, respectivamente. Se refleja así que el parámetro es de alta variabilidad y que depende mayormente de las características geométricas y el número de apoyos de los modelos.

• Los valores de corte basal definen una tendencia de aumento logarítmico con un valor del coeficiente de determinación, R², de 0.979, concluyéndose que los edificios de menor altura son más vulnerables a acciones sísmicas en su base.

Referencias bibliográficas

1. COVENIN (Fondonorma), *Estructuras de Concreto Armado para Edificaciones. Análisis y Diseño*, Norma n.º 1753, Caracas, Venezuela (2006).
2. COVENIN (Fondonorma), *Edificaciones Sismorresistentes*, Norma n.º 1756, Caracas, Venezuela (2001).
3. Rojas O., *Proyectos Técnicos Estructurales*, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela (2000).

Análisis numérico computacional de la distribución de temperaturas en una barra

Alfredo Villalobos¹ y Antonio Quintero²

¹Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería.
Centro de Investigación de Matemática Aplicada (CIMA).
Universidad Rafael Urdaneta. Facultad de Ingeniería. Maracaibo, Venezuela.
alfvill2903@gmail.com

²Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería.
Ciclo Básico. Departamento de Matemática. Maracaibo, Venezuela.
ajqg1605@hotmail.com

Recibido: 22/03/2013 Aceptado: 20/09/2013

Resumen

En este trabajo se determina la distribución de temperaturas en una barra, usando una transformada finita de Fourier. Una vez obtenida la solución analítica, se aplican técnicas numéricas computacionales para calcular valores de la temperatura para distintos valores de las variables y parámetros involucrados. Los resultados se presentan en forma de gráficas, lo cual permite una mejor comprensión del fenómeno físico.

Palabras clave: Distribución de temperaturas, transformada finita de Fourier, técnicas numéricas computacionales.

Computational numerical analysis for the temperatures distribution in a bar

Abstract

In this work, the temperature distribution in a bar is determined by using a finite Fourier transform. Once the analytical solution is obtained, computational numerical techniques are applied to calculate temperature values for different variables and involved parameters values. Results are shown in graphs which allow a better understanding of the physical phenomenon.

Key words: Temperature distribution, finite Fourier transforms, computational numerical techniques.

Introducción

En un trabajo anterior, Quintero y Villalobos [1] establecieron una forma general de la transformada finita de Fourier, en el marco de la teoría de las transformadas finitas de Sturm-Liouville [2]. A partir de dicha forma general, obtuvieron nueve tipos de transformadas finitas de Fourier, entre las cuales se incluyen las ampliamente conocidas transformadas finitas seno y coseno [2,3]. Además, usaron algunas de estas transformadas para resolver problemas de contorno.

En el presente trabajo se considera el problema de determinar la distribución de temperaturas $U(x,t)$ en una barra delgada, de longitud L y difusividad térmica k , dadas su temperatura inicial y las condiciones en sus extremos.

La solución analítica es obtenida utilizando una transformada finita de Fourier [1]. Sin embargo, el propósito del trabajo es aplicar técnicas numéricas computacionales que permiten, a partir de la expresión analítica, calcular los valores de la temperatura a lo largo de la barra y mostrar los resultados en forma de gráficas para distintos valores de las variables y parámetros involucrados.

Una transformada finita de Fourier

Quintero y Villalobos [1] definen, entre otras, la transformada finita de Fourier

$$F[f(x),n] = \bar{f}(n) = \int_0^L f(x) \operatorname{sen}(\lambda_n x) dx \quad (1)$$

donde λ_n ($n=1,2,\dots$) son las raíces positivas de la ecuación

$$\tan(\lambda L) = -\frac{1}{h}. \quad (2)$$

La fórmula de inversión correspondiente viene dada por

$$F^{-1}[\bar{f}(n);x] = f(x) = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\bar{f}(n) \lambda_n \operatorname{sen}(\lambda_n x)}{2\lambda_n L - \operatorname{sen}(2\lambda_n L)} \quad (3)$$

donde la suma es tomada sobre todas las raíces positivas de la ecuación (2).

Además, se tiene que

$$F[f''(x),n] = -\lambda_n^2 \bar{f}(n) + \lambda_n f(0) + [f'(L) + hf(L)] \operatorname{sen}(\lambda_n L). \quad (4)$$

Modelo matemático y su solución analítica

Ecuación diferencial:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = k \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \quad (0 < x < L, t > 0). \quad (5)$$

Condiciones de contorno:

$$U(0,t) = 0 \quad (6)$$

$$U_x(L,t) + hU(L,t) = 0 \quad (7)$$

donde h es el coeficiente de transmisión de calor entre la cara $x=L$ y el medio circundante a temperatura cero

Condición inicial:

$$U(x,0) = A \text{ (constante)} \quad (8)$$

La presencia de la derivada $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$ en la ecuación diferencial (5) y la forma de las condiciones de contorno (6) y (7) sugieren que $U(x,t)$ puede obtenerse usando la transformada definida en (1) respecto a la variable x , esto es:

$$F[U(x,t), x \rightarrow n] = \bar{U}(n,t) = \int_0^L U(x,t) \text{sen}(\lambda_n x) dx. \quad (9)$$

Aplicando la transformada (9) en la ecuación diferencial (5), tenemos:

$$F\left[\frac{\partial U}{\partial t}, x \rightarrow n\right] = kF\left[\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, x \rightarrow n\right]$$

$$\frac{\partial \bar{U}(n,t)}{\partial t} = k\{-\lambda_n^2 \bar{U}(n,t) + \lambda_n U(0,t) + [U_x(L,t) + hU(L,t)] \text{sen}(\lambda_n L)\}$$

y, de acuerdo con las condiciones de contorno (6) y (7), queda

$$\frac{\partial \bar{U}(n,t)}{\partial t} + k\lambda_n^2 \bar{U}(n,t) = 0 \quad (10)$$

cuya solución general viene dada por

$$\bar{U}(n,t) = Ce^{-k\lambda_n^2 t}. \quad (11)$$

Tomando $t=0$ en (11) y usando la condición inicial (8), tenemos

$$\bar{U}(n,0) = C = A \int_0^L \text{sen}(\lambda_n x) dx = \frac{A}{\lambda_n} [1 - \cos(\lambda_n L)] \quad (12)$$

y, de esta manera, se obtiene que

$$\bar{U}(n,t) = \frac{A}{\lambda_n} [1 - \cos(\lambda_n L)] e^{-k\lambda_n^2 t}. \quad (13)$$

Según (3)

$$U(x,t) = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{U(n,t) \lambda_n \text{sen}(\lambda_n x)}{2\lambda_n L - \text{sen}(2\lambda_n L)}$$

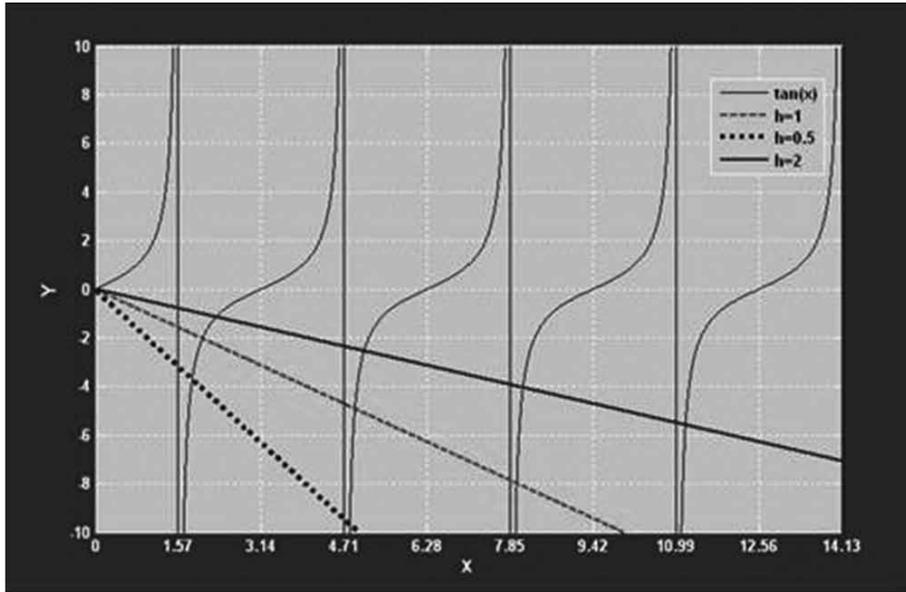
y, dado (13), resulta finalmente

$$U(x,t) = 4A \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - \cos(\lambda_n L)] e^{-k\lambda_n^2 t} \text{sen}(\lambda_n x)}{2\lambda_n L - \text{sen}(2\lambda_n L)} \quad (14)$$

donde la suma es tomada sobre todas las raíces positivas de la ecuación (2).

Análisis numérico computacional de la solución analítica

Las raíces de la ecuación (2) se encuentran en las intersecciones de las funciones $y = \tan(Lx)$ y $y = -x/h$. La Figura 1 muestra estas funciones para $L=1$ y algunos valores de h .

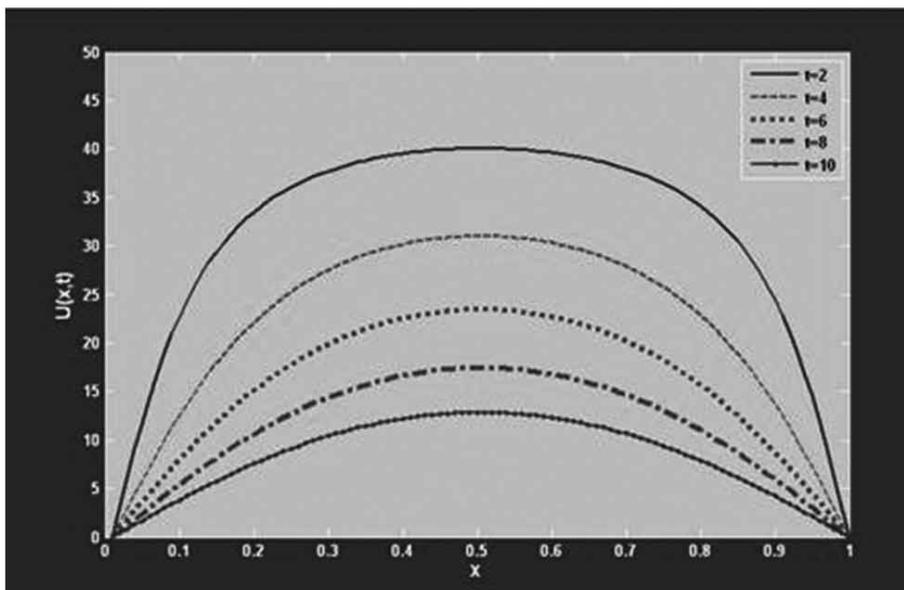
Figura 1. Intervalos para las raíces de $\tan(\lambda) = -\lambda/h$ 

Vemos que, independientemente del valor de $h > 0$, las raíces se encuentran en los intervalos $[(2n-1)\pi/2, (2n+1)\pi/2]$, $(n=1, 2, \dots)$.

Dado que el período de la función $y = \tan(Lx)$ es π/L , las raíces se encontrarán en los intervalos $[(2n-1)\pi/2L, (2n+1)\pi/2L]$, $(n=1, 2, \dots)$, para $L > 0$ cualquiera.

Con ayuda de un sistema algebraico de cómputo puede usarse el método de bisección [4] en cada uno de los intervalos y así obtener las raíces correspondientes. Con las raíces puede procederse a la aproximación numérica computacional de la solución (14) para valores seleccionados de A , k , h y L .

Para $A=50$, $k=0,05$, $h=100$ y $L=1$; se obtuvo la suma de la serie (14) con los primeros n términos, usando el criterio de truncamiento $|S_{n+1} - S_n| < 10^{-5}$. Los resultados se muestran en la Figura 2.

Figura 2. Solución para $A=50$, $k=0,05$, $h=100$ y $L=1$ 

Se aprecia como la distribución de temperaturas se desplaza uniformemente desde el valor dado por la condición inicial $U(x,0) = A$ hacia el cero de la condición de contorno homogénea en $x=0$. La uniformidad de este desplazamiento, reflejado en la simetría de las curvas, indica que la condición $U_x(L,t) + hU(L,t) = 0$, con $h=100$, se comporta como una condición $U(L,t) = 0$. El término $U_x(L,t)$ pierde relevancia ante el término $hU(L,t)$ para $h=100$. Más adelante se presentarán resultados para otros valores del parámetro h .

Manteniendo los valores usados para los demás parámetros, las Figuras 3 y 4 muestran los resultados para $k=0,03$ y $k=0,02$, respectivamente.

Figura 3. Solución para $A=50$, $k=0,03$, $h=100$ y $L=1$

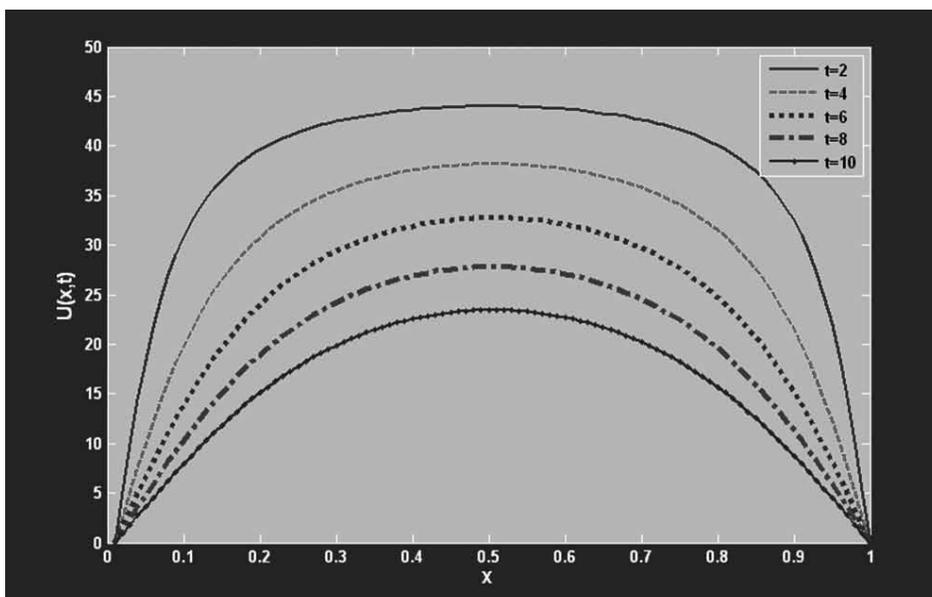
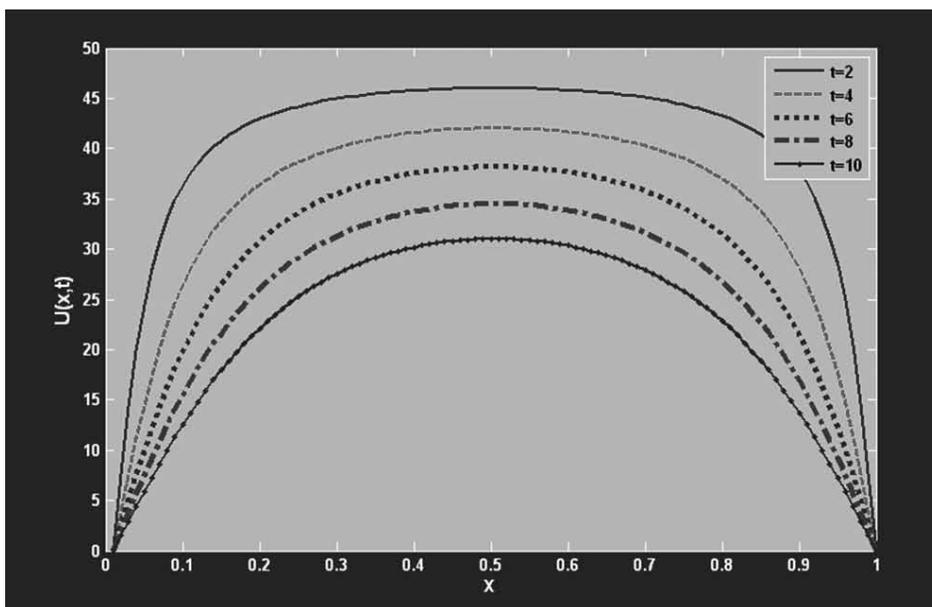


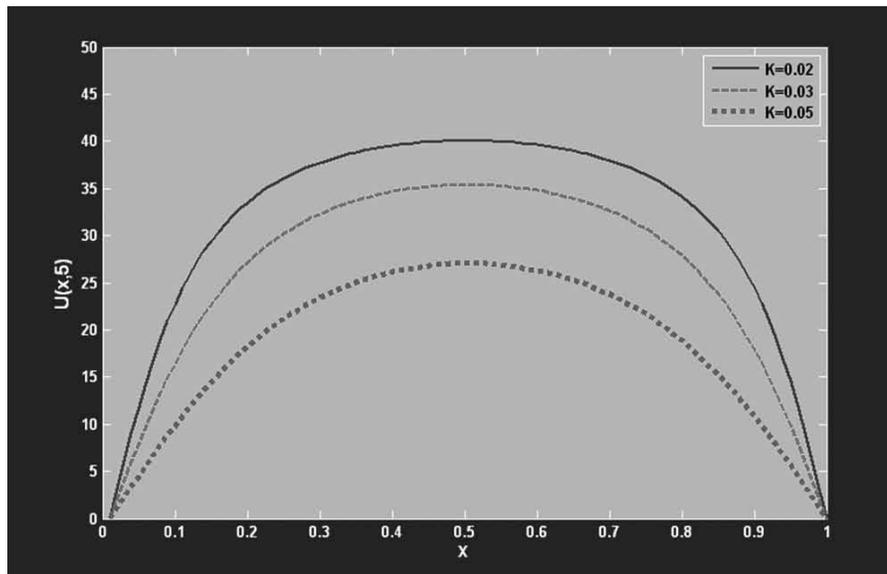
Figura 4. Solución para $A=50$, $k=0,02$, $h=100$ y $L=1$



Se observa en estas figuras el efecto del coeficiente de difusividad térmica, según el cual la temperatura disminuye más lento con el paso del tiempo a medida que se reduce el valor k .

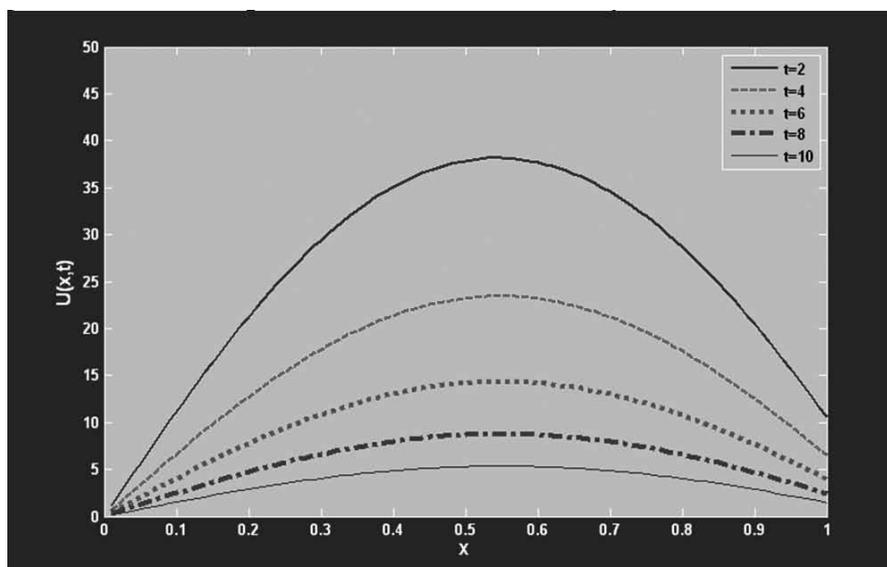
En tal sentido y con el fin de comparar en una sola gráfica el efecto de este parámetro, la siguiente figura muestra la solución (14) para el instante $t=5$ y los tres valores de k presentados en las gráficas anteriores.

Figura 5. Solución para $A=50$, $t=5$, $h=100$ y $L=1$



En lo que respecta al parámetro h , la Figura 6 muestra la solución (14) para $A=50$, $k=0,03$, $h=10$ y $L=1$.

Figura 6. Solución para $A=50$, $k=0,03$, $h=10$ y $L=1$

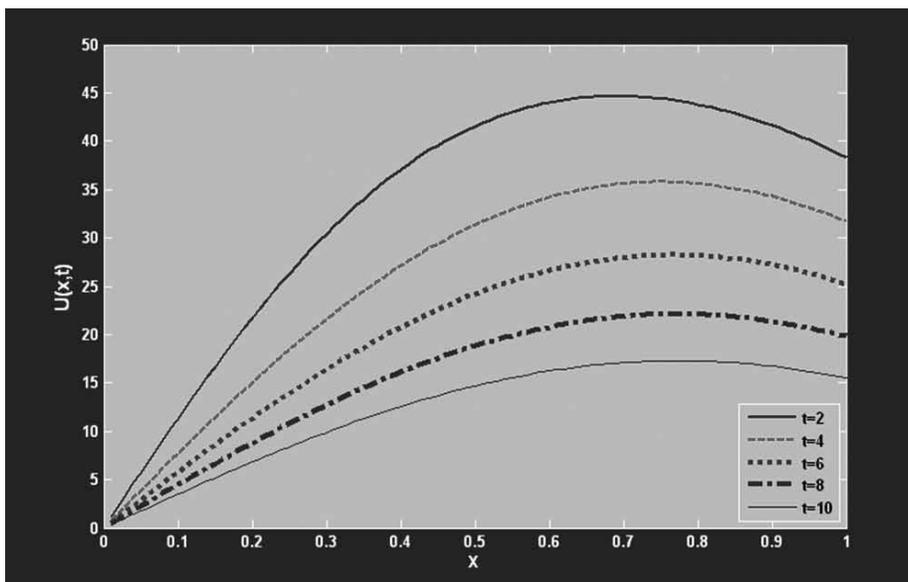


Se aprecia que al cambiar de $h=100$ (Figura 1) a $h=10$ (Figura 6), la distribución de temperaturas ya no es igual en ambos extremos de la barra. El desplazamiento de las curvas ya no es simétrico, resul-

tando más gradual en el extremo con la condición $U_x(L,t) + hU(L,t) = 0$, $h=10$, que en el extremo con la condición $U(0,t) = 0$.

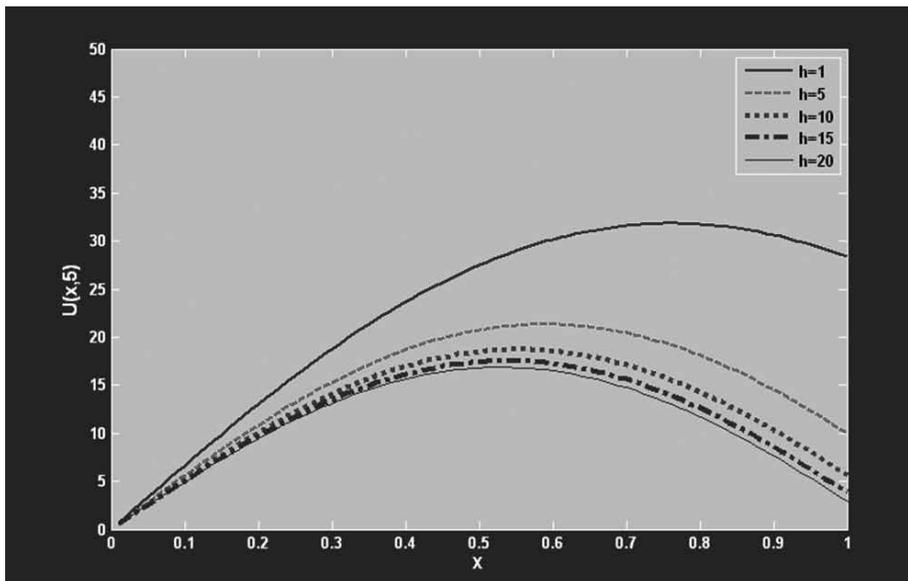
Buscando que este efecto sea más marcado, se utiliza $h=1$ y se presentan los resultados en la Figura 7.

Figura 7. Solución para $A=50$, $k=0,03$, $h=1$ y $L=1$



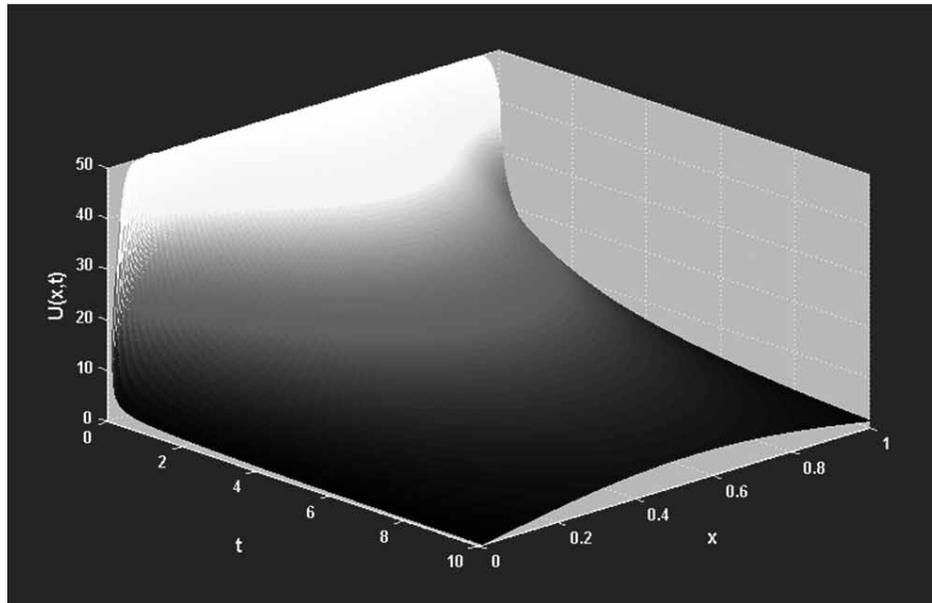
Así como la disminución del coeficiente de difusividad térmica k hace más lento el cambio de temperatura a lo largo de la barra (Figura 5), la disminución del coeficiente de transferencia de calor h hace más lento el cambio de temperatura, pero a nivel del extremo correspondiente, en este caso, $x=1$. Este efecto puede verificarse en la siguiente figura donde, para el instante $t=5$, se utilizan varios valores de h .

Figura 8. Solución para $A=50$, $k=0,03$, $t=5$ y $L=1$



Finalmente, se presenta el resultado numérico computacional de la solución analítica (14) en forma de superficie $U(x, t)$ para la siguiente selección de parámetros: $A=50$, $k=0,03$, $h=10$ y $L=1$.

Figura 9. Solución para $A=50$, $k=0,03$, $h=10$ y $L=1$



Referencias bibliográficas

1. Quintero, A. J. Forma general de la transformada finita de Fourier y sus aplicaciones a problemas de contorno. Tesis de Maestría en Matemática Aplicada, Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, División de Estudios para Graduados, Maracaibo - Venezuela, (2002). (Tutor: Alfredo Villalobos).
2. Sneddon, I. N. The use of integral transforms. McGraw - Hill Publishing Company, New Delhi, (1974).
3. Tranter, C. I. Integral transforms in mathematical physics. Chapman and Hall, London, (1971).
4. Chapra, S. C. y Canale, R. P. Métodos numéricos para ingenieros. McGraw - Hill Interamericana, México, (1999).

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

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

Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Laboratorios de Tecnología de Alimentos y Fermentaciones Industriales. Dirección postal: Av. 16 Guajira. Facultad de Ingeniería
karelenaraujo@gmail.com

Recibido: 17-05-2013 Aceptado: 22-11-2013

Resumen

El objetivo de este trabajo fue validar un método para la determinación de vitamina A en leche en polvo. Se utilizaron tres marcas de leche en polvo de distribución masiva en la ciudad de Maracaibo, estado Zulia. Se realizaron ensayos para determinar las condiciones de extracción y del sistema cromatográfico. En el proceso de extracción se fijó el tiempo de calentamiento de la muestra en 40 min. El contenido de vitamina A, se determinó utilizando un equipo de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) con una columna C18 y un detector de UV-visible. La longitud de onda se fijó en 300 nm y el flujo de la fase móvil en 1,2 mL/min. Para la evaluación estadística de los resultados se utilizó el programa SPSS versión 20.0. La selectividad del método se verificó empleando pruebas de degradación artificial (termólisis, oxidación y fotólisis) que permitieron observar los productos de degradación de la vitamina A en los cromatogramas. Se prepararon ocho estándares de vitamina A, para elaborar una curva de calibración que arrojó un coeficiente de correlación de 0,991. Para la repetibilidad del método se obtuvo una Desviación Estándar Relativa (RSD) de 1,37% y para la reproducibilidad una RSD de 1,33%. Se obtuvo un límite de detección (LOD) de 2,12 ppm y un límite de cuantificación (LOQ) de 5,54 ppm. El tiempo de retención de la vitamina A fue de $2,4 \pm 0,15$ min. El método estudiado resultó ser preciso, selectivo y exacto. Se encontró que el contenido de vitamina A de las tres marcas de leche estudiadas está por debajo del valor establecido por la Norma Venezolana COVENIN 1481:2001.

Palabras clave: Vitamina A, leche en polvo, HPLC, validación.

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

Abstract

The present study aimed to determine vitamin A in three brands of powder milk of high consumption in Maracaibo city, using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with a C₁₈ column and UV-visible detector. It was necessary to change extraction method in order to improve the chromatograms obtained (heating time, wavelength, mobile phase flow rate, among others). For statistical analysis were used STATGRAPHICS Plus 3.1. The selectivity was verified using artificial degradation tests (thermolysis, oxidation and photolysis) that allowed us to observe the degradation products of vitamin A in the chromatograms. Eight standards were prepared to develop the calibration curve, which correlation coefficient was 0.991. The repeatability of the method indicated

a RSD of 1,37% and a reproducibility of 1,33%. The detection limit and the quantification limit and the results were 2,12ppm and 5,54ppm respectively. The studied method is precise, selective and accurate. The retention time of Vitamin A was $2,4 \pm 0,15$. The Vitamin A among determined in the three brands of power milk is lower than the established by the Venezuelan norm COVENIN 1481:2001.

Key words: Vitamin A, milk powder, HPLC, validation

Introducción

El retinol o vitamina A pertenece al grupo de las vitaminas liposolubles y es esencial para el organismo, ya que ayuda a la formación y mantenimiento de la piel, tejidos blandos y óseos, dientes, membranas mucosas de nariz, garganta y pulmones. Desempeña un papel importante en el desarrollo de una buena visión, especialmente ante la luz tenue, además se puede requerir para la reproducción y la lactancia [1].

La dosis de vitamina A recomendada por el CODEX es de 2500 UI/750 μg para adultos, 3750 UI/1125 μg para madres lactantes y para niños 1667 UI/ 500 μg [1, 2]. La carencia de vitamina A trae diversas consecuencias, entre las que se destacan, inmunidad reducida, ceguera nocturna, xeroftalmia, daños en el tracto respiratorio y aparato digestivo, detención del crecimiento y desmejora en los procesos de reproducción y lactancia [3].

Entre las principales fuentes de la vitamina A se encuentra la leche, la cual se caracteriza por ser uno de los alimentos más nutritivos, debido a que tiene un alto contenido de proteínas de alta calidad, por lo que es indispensable en la dieta de los seres humanos. En Venezuela, la mayoría de la población, consume leche en polvo en su dieta diaria. Para obtener leche en polvo, la leche fresca se trata primero con calor y luego se deshidrata a través de procesos de secado. Estos procesos industriales destruyen algunas vitaminas, especialmente las A y D. Sin embargo, estos micronutrientes destruidos durante el procesamiento se pueden reemplazar mediante la fortificación. En Venezuela, la fortificación de la leche en polvo con vitamina A es obligatoria [4] y su análisis rutinario es necesario para el control de calidad de la misma.

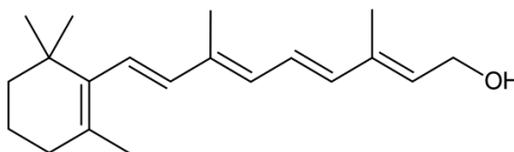
Gracias al avance de la tecnología y al desarrollo de nuevos métodos analíticos es posible conseguir resultados exactos y reproducibles en la determinación de vitaminas en leche. Una de las técnicas que arroja buenos resultados para la determinación de Vitamina A, es la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) en fase reversa [5].

El principal objetivo de este trabajo es validar un método para la determinación del contenido de vitamina A leche en polvo, empleando la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) con detección UV-Visible. Se utilizaron tres marcas de leche en polvo que se distribuyen en la ciudad de Maracaibo, estado Zulia, por lo cual se compararon los resultados encontrados con los estándares establecidos por las Normas COVENIN para el parámetro estudiado.

Fundamentos teóricos

Las formas activas de la vitamina A son el retinol, el retinal y el ácido retinoico [1]. La vitamina A se encuentra tan sólo en productos animales; las principales fuentes son el hígado, la yema de huevo, la mantequilla y la leche. Entre las funciones fisiológicas de esta vitamina se destacan: desarrollo placentario y crecimiento del embrión y el feto, potenciar el desarrollo de los huesos y desarrollo de la visión nocturna y la percepción del color. El β -caroteno es un precursor de la vitamina A y tiene propiedades antioxidantes. Este se encuentra en muchos productos vegetales como en las hojas de color verde oscuro (espinacas), varias frutas pigmentadas y hortalizas, como mangos, tomates y zanahorias. [3].

Figura 1. Estructura molecular del retinol [6]



Determinación de vitamina A por cromatografía de alta resolución

Los sistemas cromatográficos han sido muy utilizados para la determinación de vitamina A en los alimentos. Gross *et al.*, [7] estudiaron las deficiencias de vitamina A y zinc en leche materna. Determinaron la vitamina A utilizando HPLC en fase reversa y encontraron que el 70% de las mujeres presentaron una baja concentración de vitamina A en su leche materna. Pérez [5] validó una metodología para la determinación de vitamina A en alimentos infantiles instantáneos mediante HPLC en fase reversa utilizando una columna C18. El tiempo de corrida por muestra fue de siete minutos. Para establecer la precisión del sistema evaluaron tres parámetros, tiempo de retención, área y altura de pico, obteniendo una desviación estándar relativa (RSD) máxima de 1,78%. En la linealidad obtuvieron un coeficiente de correlación $r^2 = 0,99$ y una precisión con un RSD de 2,70%. Evaluaron la exactitud del método en términos de recuperación mediante la adición de vitamina A al alimento, alcanzando una recuperación de 97,98%. Establecieron la sensibilidad del método con un límite de detección (LOD) de $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ y un límite de cuantificación (LOQ) de $0,58 \mu\text{g g}^{-1}$.

López *et al.*, [8] desarrollaron y validaron una metodología para la cuantificación de vitamina A en leche humana. Para la separación y cuantificación de vitamina A, utilizaron la técnica de HPLC, con una columna C18, fase móvil metanol/agua (91:9 v/v) y detector de fluorescencia. De los parámetros analíticos de linealidad obtuvieron un coeficiente de correlación $r^2 = 0,9995$, límites de detección $0,010 \mu\text{g mL}^{-1}$ y de cuantificación $0,025 \mu\text{g mL}^{-1}$, precisión del método (RSD 9,0% en el día y RSD 8,9% entre días) y la exactitud determinada a través de los porcentajes de recuperación fue 83,8.

Chavez-Servin *et al.*, [9] determinaron el contenido de vitamina A y vitamina E en leche en polvo infantil a base de fórmulas y cómo fue su degradación en el tiempo, mediante la técnica de HPLC en fase normal. Para el análisis estadístico, emplearon el análisis de la varianza (ANOVA), así como comparaciones múltiples, mediante la prueba de Tukey para cada caso y tiempo de almacenamiento (0, 30 y 70 días). Encontraron que inmediatamente después de abrir los paquetes, la vitamina A varió de 0,55 a $0,94 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ y la vitamina E de 6,58 a $27,8 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$. Indicaron que todas las fórmulas cubrieron los límites mínimos para las vitaminas A y E establecidos por la actual legislación española y europea, incluso después de 70 días de almacenamiento a temperatura ambiente.

Parte Experimental

Equipos, estándares y reactivos y materiales

Se utilizó un sistema HPLC (Agilent Technologies) equipado con inyector manual, bomba con sistema de gasificación, detector de arreglo de diodos (longitud de onda variable), integrador y software para el procesamiento de datos cromatográficos. La separación cromatográfica se realizó en una columna cromatográfica de acero inoxidable C18 para fase reversa, de 25cm x 4,6 mm de diámetro interno y $5 \mu\text{m}$ de diámetro de partícula, con guarda columna con cartucho C18. Se empleó un sonicador o baño ultrasónico (ELMA), un rotavapor (Buchi Rotavapor R-114), un baño de maría (Buchi Water bath B-48), un enfriador (Haake), un equipo de filtración al vacío y una centrifuga (Dupont, GLC-2B). Los estándares y reactivos utilizados fueron vitamina A, palmitato ($1\text{g} = 1800000\text{UI}$) (Merck), metanol y etanol grado HPLC (Sigma Aldrich), hidróxido de sodio al 98%, ácido ascórbico (Sigma Aldrich), hexano grado

HPLC (Burdick & Jackson) y 2-Propanol (Fischer). Se utilizó material de vidrio Pyrex®. Todos los materiales utilizados se lavaron con agua y jabón, se curaron con agua destilada, luego con agua desionizada y finalmente se colocaron en un secador a 60°C.

Preparación de la curva patrón

Para la realización de la curva de calibración se pesó 0,1g de vitamina A de concentración 1.800.000UI g⁻¹, se colocó en un matraz de 500 mL y se agregó metanol grado HPLC hasta el aforo para obtener una concentración de 200mg L⁻¹. Luego se calculó el volumen necesario para la preparación de los patrones.

Muestras

Se analizaron tres marcas de leche en polvo comercial y de cada una se analizaron dos lotes. Por cada lote se analizaron tres muestras por triplicado, obteniendo un total de 18 muestras.

Tratamiento de los estándares y de las muestras

Todos los materiales de vidrio que contenían al analito se cubrieron con papel aluminio a lo largo de todo el procedimiento de extracción, así como también los empleados para la inyección de las muestras y de los estándares al sistema cromatográfico. Los estándares, muestras y solventes se filtraron empleando el papel filtro de nylon. Luego se trataron con ultrasonido durante 30 minutos con el propósito de remover los gases presentes.

Extracción de la vitamina A en la leche

Para la extracción de la Vitamina A presente en la leche, se pesó 20 g de leche en un balón de base plana de 1000 mL, se colocó un magneto y se adicionó 70 mL de etanol absoluto, se burbujeó nitrógeno por cinco segundos, se tapó y se calentó a 40°C durante 40 minutos. Luego, se agregó 20 mL de solución de KOH al 50% y se saponificó la mezcla por 40 minutos con una agitación de 200 rpm en la centrifuga. Se agregaron tres porciones de agua (20 mL, 20 mL y 10 mL) con reposo de 10 minutos entre cada adición. Luego la solución se agitó, enfrió a temperatura ambiente y se filtró al vacío. El filtrado se colocó inmediatamente en una pera de separación de 250 mL cubierta con papel aluminio y se adicionó 50 mL de hexano para proceder a la extracción. La mezcla se agitó durante 20 segundos y se esperó la separación de las fases.

La fase superior (fase orgánica) se colocó en un balón de 250 mL de base redonda, que contenía aproximadamente 0,5 g de ácido ascórbico. La extracción se repitió dos veces más y los extractos se juntaron en el balón de 250mL. Se evaporó a sequedad el solvente, haciendo uso de un rotavapor con baño de agua a 40°C. El residuo se diluyó inmediatamente con metanol grado HPLC y se llevó a volumen en un matraz volumétrico de 10 mL. Finalmente, la solución se pasó por un filtro de 0,2 µm y se inyectó manualmente al cromatógrafo [5].

Adecuación del procedimiento de extracción

El método de extracción propuesto por Pérez [5] no especifica el tiempo de calentamiento de la muestra con etanol, por lo que fue necesario ensayar con diferentes tiempos (20, 25, 30, 35, 40 y 60 minutos). La selección del tiempo de calentamiento se hizo en función de los cromatogramas obtenidos luego de inyectar las muestras en el sistema cromatográfico. Al inyectar las muestras calentadas a tiempos menores de 40 minutos se obtuvieron cromatogramas con baja resolución, en cambio las muestras que fueron calentadas por 40 minutos ó más arrojaron picos bien definidos, es por ello que se seleccionó un tiempo de calentamiento de 40min.

De igual forma se estandarizó la cantidad de agua añadida y el tiempo de adición en el proceso de saponificación con KOH, así como también se fijó la velocidad de agitación. Todas las muestras fueron saponificadas con una solución de KOH al 50% por 40min con una velocidad de agitación de 200rpm.

Adecuación del sistema cromatográfico.

Con el propósito de obtener los mejores espectros de absorción de la vitamina A, se realizaron diferentes ensayos variando las condiciones cromatográficas propuestas por Pérez [5]. Se contemplaron principalmente aspectos relacionados con la influencia de la longitud de onda de detección (242, 250, 280 y 300 nm) y flujo de la fase móvil (1,0; 1,2; 1,5; 2,0; 2,5 y 3,0 mL min⁻¹). De acuerdo a los cromatogramas obtenidos se fijó la longitud de onda en 300 nm y el flujo de la fase móvil en 1,2 mLmin⁻¹. La selección de estos parámetros se realizó en función de la selectividad, simetría de las señales y tiempos de corrida. Las condiciones de operación empleadas fueron: sistema isocrático, flujo 1,2 mL min⁻¹, volumen de inyección 20µL, detector Absorbancia (UV) 300nm, temperatura 28 °C, con metanol como fase móvil.

Análisis estadístico

Para evaluar los parámetros de validación del método cromatográfico se realizaron pruebas t-Student. Los datos obtenidos en relación al contenido de vitamina A se analizaron utilizando el programa SPSS 20.0. Se realizó la prueba de Tukey para determinar diferencias significativas entre las muestras. Se fijó el nivel de significancia a $P \leq 0,05$.

Resultados y Discusión de Resultados

Validación del método

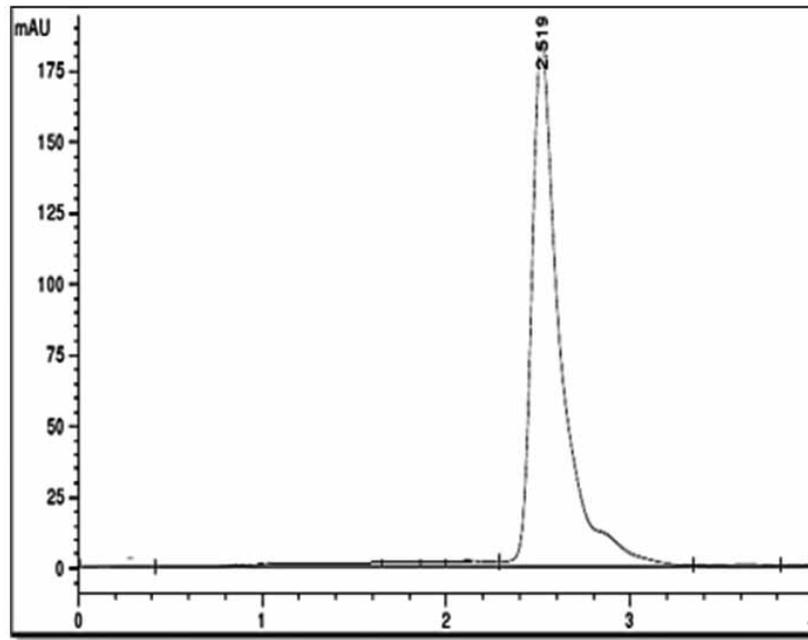
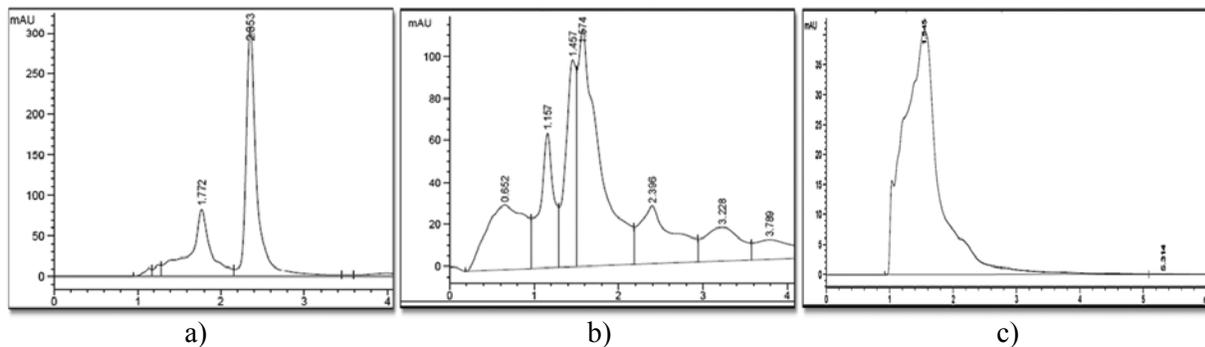
Los parámetros evaluados para la validación del método fueron selectividad, linealidad, precisión, exactitud y sensibilidad.

Selectividad

La selectividad se refiere a la propiedad del método de producir una señal medible debida solo a la presencia del analito, libre de interferencias de otros componentes, en la matriz de la muestra [10]. Para determinar la selectividad del método cromatográfico desarrollado se ensayaron diferentes degradaciones artificiales, calentamiento a 80°C, oxidación con agua oxigenada y exposición a la luz solar indirecta por 60 días. En la Figura 1 se presenta el cromatograma de una muestra sin someterla a ningún tipo de degradación. En la Figura 2 se presentan los cromatogramas obtenidos luego de aplicar las degradaciones mencionadas anteriormente. Al comparar las Figuras 1 y 2 se observa que el método es selectivo debido a que se pueden diferenciar los productos de degradación del analito.

Linealidad

Considerando los resultados mostrados en la Tabla 3, se puede ratificar que el método estudiado resultó lineal en el rango de concentraciones de 5mg L⁻¹ a 40mg L⁻¹, ya que el valor del coeficiente de correlación y el coeficiente de determinación son iguales a 0,99 y 0,98 respectivamente. Así como también al aplicar la prueba t de Student se obtiene que el valor de t experimental (tr) es mayor que el t tabulado, esto indica que existe una correlación lineal significativa entre los valores de "x" y "y". Se observa que el valor cero se encuentra entre los límites calculados para el intercepto, el valor de la pendiente es significativamente distinta de cero y el resultado obtenido para el coeficiente de variación de los factores de respuesta es menor que el valor máximo establecido, para una nivel de confianza del 95%.

Figura 1. Cromatograma de la muestra sin alteración**Figura 2. Degradaciones artificiales, (a) calentamiento a 80°C, (b) oxidación con agua oxigenada y (c) exposición a la luz solar indirecta por 60 días**

Precisión

En el estudio de precisión, el coeficiente de variación para la repetibilidad fue de 1,37% y el coeficiente de variación para la reproducibilidad fue de 1,83%, los valores obtenidos son inferiores a los criterios establecidos para la repetibilidad (1,5%) y reproducibilidad (2%) de un método analítico. El análisis de los coeficientes de variación permite concluir que no hay diferencias significativas de los resultados obtenidos el mismo día ni para los resultados obtenidos en diferentes días. El límite de confianza de la media para la reproductibilidad resultó $\pm 0,99$ siendo este menor que el criterio establecido (± 3) para un $p=0,05$.

Tabla 3. Resultados de la validación del método

	Parámetro	Resultado	Criterio
Linealidad	Curva de regresión	61,66x+50,659	
	Rango lineal (mg L ⁻¹)	5-40	
	Coefficiente de correlación	0,99	R ≥ 0,99
	Coefficiente de determinación	0,98	R ² ≥ 0,98
	Coefficiente de variación de los factores de respuesta	2,7%	5%
	T de Student (<i>tr</i>) (95%)	2,57 > 2,45	<i>tr</i> > Ttabulado
	Intervalo de confianza del intercepto	-49,60 - 150,92	Debe incluir el cero
Repetibilidad	Media	22,36 mg L ⁻¹	
	RSD (%)	1,37	< 1,5%
	Límite de confianza	22,36± 0,99	(x±3) (95%)
Reproducibilidad	Media	22,48 mg L ⁻¹	
	RSD %	1,83	< 2%
Exactitud (% de recuperación)	Bajo nivel de analito agregado (20%)	90,0%	
	Prueba T de Student	0,29 < 4,3	Tob* < Ttabulado
	Alto nivel de analito agregado (100%)	98,6%	
	Prueba T de Student	0,11 < 4,3	Tob* < Ttabulado
Sensibilidad	Límite de detección	2,12 mg L ⁻¹	
	Límite de cuantificación	5,54 mg L ⁻¹	

Tob*= Tobtenidos

Exactitud

Al realizar las pruebas estadísticas, se encontró que tanto para un bajo nivel como para un alto nivel de analito agregado los T obtenidos fueron menores a los T tabulados, indicando que no existen diferencias significativas con el 100% de recuperación por lo que el método propuesto es exacto.

Sensibilidad

Debido a que las concentraciones de vitamina A encontradas en las leches en polvo son mucho mayores, se obtuvo un límite de detección de 2,12 mg L⁻¹ y un límite de cuantificación de 5,54 mg L⁻¹, por lo que se puede concluir que el método es efectivo para detectar y cuantificar esta vitamina.

Comparación del contenido de vitamina A de las marcas de leche en polvo estudiadas

Para cada marca de leche se analizaron dos lotes distintos, con la finalidad de evaluar si existía diferencia significativa entre ellos. De cada lote se analizaron tres muestras, obteniendo los resultados que se presentan en la Tabla 4. Se observa que se encontraron diferencias significativas entre los lotes de la Marca A, indicando que posiblemente durante la fortificación del producto no se realizan los controles pertinentes para mantener estable la concentración de la vitamina. No se encontraron diferencias significativas entre los niveles de concentración de las muestras de los Lotes de las Marcas B y C.

Tabla 4. Valores promedios del contenido de vitamina A

	Contenido de Vitamina A (mg L ⁻¹)		
	MARCA A	MARCA B	MARCA C
Lote 1	27,57 ±3,88 ^a	21,05 ±2,68 ^a	20,05 ±1,18 ^a
Lote 2	21,47 ±1,15 ^b	21,28 ±1,49 ^a	19,69±2,04 ^a

Con el propósito de comparar los valores promedio obtenidos de vitamina A para cada Marca en estudio con la Norma COVENIN [4], las concentraciones se expresaron en términos de Unidades Internacionales (UI), tal como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Comparación de las marcas con la norma

Norma COVENIN	3200UI
Leche Marca A	1980 UI
Leche Marca B	1976UI
Leche Marca C	1922UI

Al comparar las tres marcas de leches estudiadas con lo establecido en la norma COVENIN 1481:2001 [4] se observa que ninguna de las marcas alcanza el límite establecido por la norma, ya que todas presentan un menor contenido de vitamina A. Es importante mencionar que según los requerimientos diarios de vitamina A establecidos por el CODEX, una persona adulta debe consumir 750µg (2500UI) de vitamina A y las madres lactantes un 50% más [2]. Los resultados obtenidos deben ser tomados en cuenta por los nutricionistas al momento de calcular la ingesta diaria de leche y otros productos ricos en vitamina A.

Conclusiones

Las condiciones del sistema cromatográfico que producen señales más intensas y que proporcionan mejores resultados para la cuantificación de la vitamina A son: flujo 1,2 mL/min, longitud de onda de 300 nm y fase móvil 100% de metanol. La validación de los resultados demostró que el método cromatográfico utilizado fue sencillo, selectivo, preciso, y exacto. El contenido de Vitamina A de las tres marcas de leche estudiadas está por debajo del valor establecido por la Norma Venezolana COVENIN.

Referencias bibliográficas

1. Walji H. Vitamins, Minerals and Dietary Supplements. Editorial DAF, S. L. 3° Edición, España (2007).
2. Latham M. Nutrición Humana en el Mundo en Desarrollo, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación Colección FAO: Alimentación y nutrición N° 29. CAPÍTULO 11. Universidad de Cornell, Ithaca, Nueva York [Fecha de consulta: 23 de septiembre de 2009] www.fao.org/docrep/006/w0073s/w0073s0f.html, (2002).
3. Herrera E. Bioquímica. Aspectos estructurales y vías metabólicas. Editorial McGraw Hill, España. (1996)
4. COVENIN Norma Venezolana, 7ma revisión. Leche en polvo. (2001), 2318:85.
5. Perez R., Estudio de validación de la metodología para la determinación de vitamina A en alimentos infantiles instantáneos por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), Medicina Experimental, Vol. 17, (2000), 1:4.

6. Fennema O., Damodaran S. *Química de los Alimentos*. Editorial Acribia (2010).
7. Gross R., HaÉnsel H., Schultink W., Shrimpton R., Matulesi P., Gross G., Tagliaferri E y Sastrodijojo S., Moderate zinc and vitamin A deficiency in breast milk of mothers from East-Jakarta, *European Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 52, No.12, (1998), 884:890.
8. López L., Baroni A., Rodríguez V., Greco C., Macias S., Rodríguez S. y Ronayne P., Desarrollo y validación de un método por HPLC para la determinación de niveles de Vitamina A en leche materna, *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, Vol. 55, No. 2, (2005), 140:143.
9. Chávez J., Castellote A. y López C., Vitamins A and E content in infant milk-based powdered formulae after opening the packet, *Food Chemistry*, Vol. 106, No. 1, (2008), 299:309.
10. Quattrocchi O., Abelaira S., Laba R. *Introducción a la HPLC Aplicación y Practica*. Editorial Artes Graficas Farro, Buenos Aires (1992).

Índice acumulado

N° 1 Julio - Diciembre 2011

Algunas series e integrales con funciones trigonométricas

Some series and integrals with trigonometric functions

Alfredo Villalobos y Glenny García

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

Interconnection and damping assignment control of the subactuated TORA mechanical system

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

Algunos resultados que envuelven la función hipergeométrica de Wright y el cálculo fraccional

Some results involving fractional calculus and Wright's generalized hypergeometric function

Susana Salinas de Romero y Carlos Segundo Muñoz Valencia

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

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

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

Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones

Chitin and Chitosan friendly polymer. A review of their applications

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

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

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

Leda Galué y Greilyn Castillo

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

Fractional generalization of Schrödinger equation related to Quantum Mechanics

Shyam Kalla, Ram Kishore Saxena y Ravi Saxena

N° 2 Enero - Junio 2012

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

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

Mayra Sánchez, Nellimar Villalobos, Edixon Gutiérrez y Yaxcelys Caldera

Cinética de intercambio iónico bajo control mixto en medio lácteo

Ion exchange kinetics under mixed control in milk

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

Contenido de fracciones orgánicas en aguas de producción de petróleo

Organic fractions in water from crude oil production

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

Solitones topológicos: Cúmulos de energía

Topological solitons: Lumps of energy

Ramón J. Cova

Ingeniería Química: Historia y Evolución

Chemical Engineering: History and Evolution

Cateryna Aiello Mazzarri, Zulay Mármol y Araceli Sánchez de Puertas

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

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

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

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

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

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

Generalización de los polinomios de Bernoulli de índice arbitrario complejo

Generalization of Bernoulli polynomials of arbitrary complex index

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

Nº 3 Julio - Diciembre 2012

Criterios para la gestión de los sistemas de inventarios

Criteria for management inventories systems

Alfredo Leal y Karim Oliva

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

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

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

Mínimos cuadrados parciales con el método de descenso de mayor pendiente

Partial least square with method of maximum gradient descent

Eddy Jackeline Rodríguez

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

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

Carlos Arrieta

Desinfección de aguas residuales de una industria avícola para su reutilización

Disinfection of poultry industry wastewater for reuse

Edixon Gutiérrez, Anna Travaglini, Giselle Uzcátegui y Yaxcelys Caldera

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

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

Marihebert Leal, Kilkenis Fuenmayor, Javier Bastidas y Susana Salinas

N° 4 Enero - Junio 2013

Comunidades de práctica en la investigación universitaria

Communities of practice in the university research

Sergio de Pool

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

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

Leda Galué y Greilyn Castillo

Algunas propiedades de las N – Normas

Some properties of N – Norms

José Sarabia

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

Kerosene biodegradation by bacterial cultures isolated from oil pit in Venezuela

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

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

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

Angi Rojas y Marco Hinder

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

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

Leobaldo Suárez, Alexis Faneite y Alexis Ferrer

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

Some results on Briot – Bouquet differential subordination of analytic functions

Alka Rao y Shyam Kalla

Normas para la presentación de artículos

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

2. Tipos de trabajos

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

- 2.1 Artículos de actualización científica que resuman el “Estado del Arte” de las áreas de la revista, con un máximo de quince (15) páginas.
- 2.2 Artículos de reflexión sobre un tema específico de las áreas de la revista, desde una perspectiva analítica, interpretativa o crítica del autor, recurriendo a fuentes originales.
- 2.3 Artículos de revisión: documentos donde se analizan, sistematizan e integran los resultados de investigaciones, publicadas o no, sobre una temática especializada de las áreas de la revista.
- 2.4 Artículos de discusión: documentos que presentan el debate de afirmaciones realizadas en artículos anteriores.
- 2.5 Artículos de invitados especiales con un máximo de quince (15) páginas.
- 2.6 Notas técnicas: sobre mejoras de procesos en ingeniería, resultados de investigaciones derivadas del ejercicio profesional en ingeniería y ciencias afines, con un máximo de ocho (8) páginas.

3. La portada debe contener

- 3.1 Título del trabajo en español e inglés en letras mayúsculas y minúsculas.
- 3.2 Nombre(s) del autor(s), 6 autores como máximo y su dirección institucional(es) completa(as) (dirección postal, correo electrónico).
- 3.3 Resumen del trabajo en español e inglés (abstrac) con un máximo de doscientas (200) palabras.
- 3.4 Palabras clave en español e inglés (key words) con un máximo de cinco (05) palabras.

4. Normas de estilo

- 4.1 El orden a seguir para el artículo es: portada, resumen (en español e inglés), introducción, fundamentos teóricos, parte experimental, resultados, discusión de resultados, conclusiones, agradecimiento y referencias bibliográficas.
- 4.2 El artículo debe escribirse en estilo Times New Roman tamaño 12, el título tamaño 16 y las figuras, tablas y texto subordinados tamaño 10.
- 4.3 El interlineado debe ser doble espacio a excepción del resumen, agradecimiento y referencias bibliográficas que van a un espacio.
- 4.4 El nombre de cada sección se escribirá en negritas. Estos deberán estar centrados.
- 4.5 El nombre de las subsecciones se escribirá en negritas a la izquierda del texto y en mayúsculas y minúsculas.

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

5. Arbitraje

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

6. Consideraciones finales

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

Nota: Última revisión aprobada en reunión N° 70 del Comité Editorial de fecha 11 de Octubre del 2013_

Guidelines for Submitting Articles

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

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

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

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

Evaluation

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

Final considerations

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