



Investigación, vinculación y transferencia

AÑO 1

Editores:

Cristina Vázquez

Luis Fernández Luco

SECRETARÍA DE
INVESTIGACIÓN Y
DOCTORADO

Investigación, vinculación y transferencia / Cristina Vázquez ; compilado por Cristina Vázquez ; Luis Fernández Luco. - 1era. edición - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Cristina Vázquez, 2017.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga

ISBN 978-987-42-5518-1

1. Ingeniería Ambiental. 2. Actas de Congresos. I. Vázquez, Cristina, comp. II. Fernández Luco, Luis , comp. III. Título.

CDD 620.4

ISBN 978-987-42-5518-1



9 789874 255181

Prólogo

(Prólogo las jornadas)

La Universidad de Buenos Aires es parte de un grupo selecto que integran las más importantes del planeta y, según los indicadores que se releven, llega a ser la 1º de habla hispana. La dimensión de la universidad está dada por su comunidad, sus actividades y, sin duda, sus resultados. En referencia a los resultados, son consecuencia de las actividades de investigación en todas las disciplinas y marcan la diferencia de la UBA con otras casas de estudio. Lo anterior no quita que aun la Universidad no llegue a aportar a la sociedad todas las soluciones que podría para colaborar en la atención de grandes temas que el país, la región y el mundo necesitan.

El foco que se busca con esta publicación, generada como consecuencia de las actividades de jóvenes investigadores en la carrera del doctorado de la Facultad de Ingeniería de la UBA, es tratar de acercar a la sociedad las reflexiones, ideas, prototipos, diseño y hasta “inventos”, que se generan en el contexto universitario; y hacerlo por asociación y convenios con instituciones, empresas, gobierno, otras universidades, fundaciones y hasta nuevos emprendimientos de todo tipo, consecuencia de esos mismos desarrollos.

En los últimos años la UBA ha multiplicado sus esfuerzos por acercar a la sociedad los resultados de sus investigaciones y es la Facultad de Ingeniería y sus jóvenes investigadores en formación, una de las fuentes más importantes de innovación que podrían ayudar a cumplir este objetivo.

Este proceso de aprendizaje implicó, en primera instancia, detectar las capacidades propias, posteriormente la discusión y consenso de metodologías para realizar la vinculación y hoy, el gran desafío que es lograr conectar estos desarrollos con quienes desde la necesidad real, puedan ser los demandantes o los lugares de aplicación.

Sabemos que es una tarea enorme, lo cual nos obligó a generar seminarios, capacitaciones y reuniones tendientes a que la comunidad de la universidad llegara a internalizar algunos procesos a los que no estaba acostumbrada. Una vez que hemos pasado esta etapa, la Universidad de Buenos Aires, particularmente la Facultad de Ingeniería, está lista para cumplir un rol imprescindible que es el aporte desde la tecnología al desarrollo del país y la mejora de la equidad. Sirva esta publicación para mostrar y divulgar esta vocación.

Dr. Ing Anibal Cofone
Secretario de Ciencia y Técnica
Universidad de Buenos Aires

Prefacio

El papel fundamental que tiene la ciencia para el avance de la sociedad demanda un esfuerzo constante de divulgación, con la intención de acercar a la sociedad el trabajo científico y de investigación, el conocimiento generado y los avances y aplicaciones obtenidos.

El rol de las Universidades en la creación de conocimiento no es menor y es importante que la Sociedad conozca qué se hace, como paso previo para poder valorar aquello que se investiga. Asimismo, la divulgación de las líneas de investigación facilita la posterior vinculación con los sectores productivos y la consecuente transferencia hacia proyectos de desarrollo e innovación productiva.

Con ese pensamiento, la Secretaría de Investigación y Doctorado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires (SecID) ha organizado el primer Seminario de Vinculación y Transferencia (SeVyT 2016) que se realizó en la Sede Paseo Colón el 6 de diciembre de 2016.

Este Seminario tuvo como antecedente las presentaciones de los trabajos de tesis doctoral que se realizaban bianualmente con el nombre de Jornadas de Tesistas. Sin embargo, en esta ocasión hemos modificado el foco de las presentaciones, girándolas hacia las posibles aplicaciones de los hallazgos producto de la investigación que realizan los doctorandos.

Esto trae como consecuencia no sólo el ejercicio de identificar posibles aplicaciones, acciones de transferencias, patentes, etc., sino que además transforma el lenguaje de las disertaciones en términos comprensibles, alentando la participación pluridisciplinar y los vínculos horizontales.

Este libro recopila el contenido de las presentaciones, en formato de texto, las que también fueron evaluadas por un Comité Científico con incumbencia en las áreas de investigación involucradas. Incluye también dos conferencias magistrales cuyo objetivo fue destacar la importancia de la transferencia de los conocimientos de las investigaciones a la sociedad, siendo conscientes de la necesidad de incorporar la ciencia y la tecnología al servicio del desarrollo económico y social del país.

Queremos agradecer especialmente a los investigadores integrantes del Comité Científico que evaluaron los resúmenes enviados y los trabajos presentados, a los directores de tesis por acompañarnos en esta idea y a los doctorandos que se animaron a hacer visibles los resultados de sus investigaciones, dado que su participación fue voluntaria.

No queremos dejar de mencionar a la Secretaría de Ciencia y Técnica de la UBA (SECYT) por brindarnos su apoyo académico y motivarnos a esta realización y a las autoridades de la Facultad de Ingeniería por el compromiso demostrado en esta iniciativa.

Un lugar destacado para el personal administrativo de la SecID que participó activamente en este proyecto y facilitó su realización.

Con la intención de divulgar esta experiencia en otros ámbitos fuera de la Facultad de Ingeniería y convencidos que este Seminario muestra que la investigación que se realiza en esta casa de estudios tiene un destinatario social, decidimos hacer esta publicación.

Dr. Ing. Luis Fernández Luco

Dra. Cristina Vázquez

Conferencistas

- 1** Susana Boeykens Investigación y Propiedad Intelectual en Ingeniería
- 2** Ana Daniela Viera Transferencia y Propiedad Intelectual - Secretaría de Ciencia y Técnica. Universidad de Buenos Aires

Tesistas

- 1** Andrea Beatriz Saralegui Empleo de biomasa de macrófitas en reactores para la remoción de metales pesados de efluentes acuosos
- 2** Analía Russo Fenton heterogéneo: remoción de compuestos orgánicos en soluciones acuosas
- 3** Pablo D. Cruces Metodología de alta sensibilidad para diagnóstico de infartos
- 4** Lucas I. Sambuco Salomone Estudio de inestabilidades y efectos de radiación en estructuras M.O.S. con dieléctricos nanométricos de alto K
- 5** Federico N. Castro Hebrero Caracterización y control de la Interacción fluido-estructura en el flujo Alrededor de dos Cilindros
- 6** Yanina L. Roht Transporte y dispersión de un soluto en un flujo de suspensiones
- 7** Luciano Cianci Desarrollo de un sistema de transferencia de tecnologías de gestión industrial desde el sistema público de I+D hacia el entramado productivo nacional, basado en la detección de brechas de competitividad utilizando la herramienta denominada *Índice de Competitividad Productiva*
- 8** Pablo E. García Caracterización de efectos espaciales en la napa debido a distintos usos del suelo en cuencas de llanura
- 9** Juan Martín Mussat Predicción analítica, efectos, mitigación y límites de las vibraciones en viviendas causadas por acciones humanas
- 10** Carlos A. Herme Preparación, caracterización y propiedades de nuevos materiales magnéticos Nd-Co.
- 11** Guillermo Poltarak Simulación termo-mecánica del enderezado en la colada continua: cuantificación del riesgo de falla y propuesta de enderezado continuo
- 12** Diego Kingston Aplicaciones de la Termodinámica de Procesos Irreversibles al Desarrollo de Modelos de Interés en Ingeniería Química y de Materiales.

Conferencias

Investigación y Propiedad Intelectual en Ingeniería

Susana P. Boeykens

*Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería,
Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos.*

"Las universidades son las fábricas de la economía del conocimiento. La propiedad intelectual es un mecanismo adicional con el que cuentan las universidades para difundir el conocimiento que generan y hacer que se utilice en el sector económico"– Francis Gurry, Director General de la OMPI

Resumen

Este artículo pretende aportar a la difusión de algunos aspectos referidos a los Institutos y Derechos comprendidos dentro de la Propiedad Intelectual, con énfasis en la investigación y la ingeniería. Se presentan las diferentes formas de registros de la Propiedad Intelectual con algunos ejemplos y la Legislación Internacional, Nacional y de la Universidad de Buenos Aires que rige en los distintos casos. Se analizan las posibilidades de la Transferencia en las Universidades: cómo, cuándo y para qué patentar tecnología.

Introducción

La tecnología generada en las Universidades o Instituciones de investigación reporta beneficios económicos y sociales, si puede ser trasladada al mercado. Con este objetivo, estas instituciones necesitan desarrollar políticas en materia de propiedad intelectual. Contar con una política institucional de Propiedad Intelectual (P.I.)¹ es un requisito para que la colaboración entre el sector académico y empresarial tenga éxito. En la Universidad de Buenos Aires, determinar qué material puede convertirse en propiedad intelectual, dentro de la gran cantidad de producción propia, y conseguir que los resultados de las investigaciones lleguen a una fase ulterior de desarrollo, se han convertido en objetivos institucionales.

Uno de los primeros pasos en el desarrollo de políticas robustas institucionales es la difusión, a todos los actores (profesores, estudiantes, investigadores y personal administrativo y directivo), del conocimiento sobre los ejes principales de estas decisiones. La creatividad y la innovación, siempre presentes en la actividad profesional diaria de los ingenieros, pueden enriquecer el porvenir de las empresas y de las naciones. Son los

ingenieros los encargados de atender las demandas del mercado y de crear ofertas innovadoras competitivas para sus empresas. Por eso, es fundamental que conozcan el modo en que el esfuerzo creativo e intelectual debe ser protegido, y así obtener su mejor beneficio y defenderlo frente a los abusos de terceros. En ese marco, este artículo pretende aportar a la difusión de algunos aspectos referidos a los institutos y derechos² (DPI) comprendidos dentro de la P.I., con énfasis en la investigación y la ingeniería.

En el artículo 17 de la Constitución Argentina[1] se reconoce la protección legal de las innovaciones: todo inventor será propietario exclusivo de su invento, por el término que le acuerde la ley. La limitación en el tiempo es una consideración a los intereses de la comunidad, relativos al progreso tecnológico. Por ese motivo, la legislación sobre protección de invenciones presenta elementos tendientes a conciliar los intereses individuales con los de naturaleza social y económica[2].

Los sistemas de propiedad intelectual tienen como objetivo fomentar el desarrollo de innovaciones tecnológicas para el desarrollo y el bienestar de la comunidad. El Acuerdo sobre los Aspectos de los Derechos de Propiedad Intelectual (ADPIC) indica en su artículo 7 que *“La protección y la observancia de los derechos de la propiedad intelectual deberán contribuir a la promoción de la innovación tecnológica y a la transferencia y difusión de esta tecnología, en beneficio recíproco de los productores y de los usuarios y de modo que favorezcan el bienestar social y económico en el equilibrio de los derechos y obligaciones”*[3].

Institutos de la Propiedad Intelectual

La propiedad intelectual supone el reconocimiento de un derecho particular en favor de un autor u otros titulares, sobre las obras del intelecto humano, es decir, cualquier propiedad que se considere de naturaleza intelectual y merecedora de protección. La Propiedad Intelectual involucra tanto a las obras artísticas y literarias como a las invenciones que pueden tener una aplicación industrial[4].

Los Derechos de Propiedad Intelectual cubren a una amplia gama de actores que van desde los creadores e inventores, cuyo ingenio y originalidad son protegidos por las patentes, los diseños industriales y los derechos de autor, hasta los productores, empresas y consumidores, a los cuales las marcas e indicaciones geográficas les brindan auxilio para distinguir los bienes que producen, comercializan y consumen[5].

Los institutos de la P.I. se dividen en los que corresponden a los Derechos de Autor y los que corresponde a la Propiedad Industrial.

Con respecto a los Derechos de Autor están regidos por la Ley 11.723/1933 y sus modificatorias[6] y los trámites correspondientes se efectúan en la Dirección de derechos de Autor. Se refieren a la protección de obras científicas, literarias o artísticas, entendiéndose como tales a las expresiones personales de la inteligencia que desarrolla un pensamiento original o individual, y que se manifiesta bajo una forma perceptible apta para ser reproducida y comunicada al público. El Derecho comprende para su autor la facultad de disponer de la obra, es decir: puede publicarla, ejecutarla, representarla, adaptarla, enajenarla, traducirla o exponerla en público de cualquier forma moralmente aceptable[7].

Los derechos de Propiedad Industrial se tramitan en el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial (INPI). En esquema de la Figura 1, se puede visualizar una clasificación de los institutos de la Propiedad Industrial.

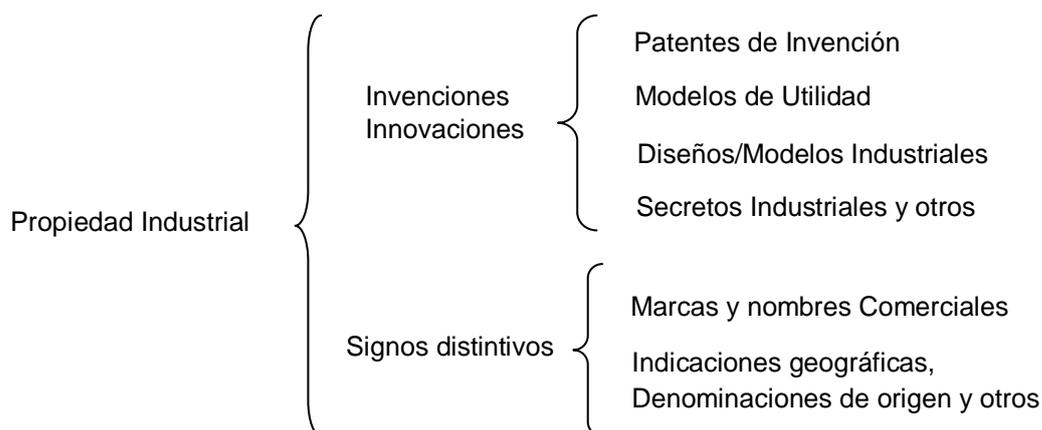


Figura 1: Institutos de la Propiedad Industrial.

Cada tipo de instituto está regido por una Ley diferente, así como también por disposiciones contenidas en tratados internacionales, a los que Argentina adhirió.

La legislación vigente sobre Modelos y Diseños Industriales es el Decreto-Ley 6.673/63, ratificado por la Ley 16.478, para Marcas y Designaciones es la Ley N° 22.362/80 y la ley que rige sobre las patentes de invención y modelos de utilidad es la N° 24.481/96[8-10]. En la Universidad de Buenos Aires, la Resolución del Consejo Superior N° 1868/03, trata sobre la propiedad de los resultados de investigación y desarrollo tecnológico[11].

Signos distintivos

- Marcas Comerciales

Una marca es un signo que individualiza los productos o servicios ofrecidos por una empresa determinada y los distingue de los productos o servicios de sus competidores. Deben presentar dos características principales: ser distintiva y no inducir a engaño[12].

El registro de una marca otorga el derecho exclusivo a impedir (por la vía legal) que terceros sin autorización comercialicen productos idénticos con la misma marca o tan similar que pueda producir confusión.



Figura 2. Ejemplo de Marcas de: a) Productos, y b) Servicios

- Indicaciones Geográficas/Denominaciones de Origen

Las Indicaciones Geográficas incluyen las designaciones de procedencia y denominaciones de origen. Fueron, desde el punto de vista cronológico, el primer tipo de marcas en utilizarse. Actualmente están en el centro de los debates de las negociaciones en la Organización Mundial del Comercio, pues el tema tiene incidencia directa en el comercio de productos agroindustriales[13]. Es muy importante para la economía regional tener productos con Indicaciones Geográficas (Figura 3).

Una indicación de procedencia significa cualquier expresión o signo utilizado para indicar el país, región, o lugar de donde es originario el bien o servicio. Ejemplo: “*hecho en Japón*”.

Una denominación -o apelación- de origen es el nombre geográfico del país, región o lugar específico que sirve para designar que un producto es originado en dicho lugar, indicar las cualidades o características del producto o bien debido esencial o exclusivamente al medio ambiente, incluyendo también factores humanos o naturales, o ambos. Ejemplo: “*Champaña*”.



SALAME COLONIA CAROYA

El salame típico de Colonia Caroya es un salame picado grueso, madurado en sótano durante un período mínimo de 21 días. El emplume de color gris claro homogéneo constituye uno de los elementos que hacen a la calidad específica del salame. Este se debe al desarrollo del hongo *Penicillium nalgiovense* que se encuentra en los sótanos de Colonia Caroya en forma espontánea y en altas proporciones.

Figura 3. Ejemplo de Indicación Geográfica

Invenciones e innovaciones

- Diseños/Modelos Industriales

Un diseño o modelo industrial protege el aspecto ornamental o estético de un producto. Puede consistir en rasgos tridimensionales (modelo), como la forma o la superficie de un artículo, o en rasgos bidimensionales, como los diseños o las líneas. Los modelos y diseños industriales incluyen todas las formas incorporadas o aspectos aplicados a un producto industrial que le confiera un carácter ornamental. El género de las creaciones del intelecto susceptibles de ser protegidas bajo los regímenes normativos de modelos y diseños, abarcan la forma o aspecto incorporado o aplicado a un producto industrial, siempre que le confiera "carácter ornamental" y sólo eso. Los dibujos y modelos industriales hacen que un producto sea atractivo y atrayente; por consiguiente, aumentan el valor comercial de un producto, así como su comerciabilidad (Figura 4).

El Certificado de registro acredita la protección por cinco años, con la posibilidad de seguir renovando el período hasta los 15 años, en la mayoría de los casos[14].

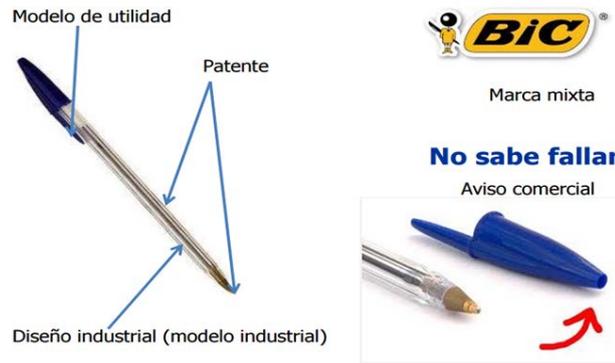


Figura 4: Ejemplo de Diseño Industrial. Se pueden observar también los Signos Distintivos que acompañan al producto: una Patente y un Modelo de Utilidad.

- Secretos Industriales

Una parte considerable de la competitividad comercial de una empresa puede deberse a la información recabada y acumulada por ella o sus dependientes. Por ejemplo: las listas de clientes y potenciales clientes o la puesta a punto de un proceso industrial secreto, que le permitiera vender un producto de mejor calidad o más económico.

En el ADPIC se indica específicamente que la información no divulgada puede protegerse contra la competencia desleal[3].

- Institutos de la Propiedad Industrial-Ley 24.481

Los casos de las Patentes de Invención y de los Certificados de Modelos de Utilidad presentan especial interés por sus particularidades y para el caso de la Ingeniería. En general se los define como soluciones nuevas a problemas preexistentes[15].

- Modelos de Utilidad

Los modelos de utilidad son invenciones que dan a un objeto una configuración o estructura con una ventaja práctica para su uso o fabricación. El modelo de utilidad presenta una optimización de la función para la cual está concebido un objeto, herramienta o dispositivo (Figura 6).

Dispositivo para la eliminación de arsénico en aguas para consumo humano
Desarrollado por INTI - 2014



Figura 6. Ejemplo de Modelo de Utilidad patentado.

- **Patentes de Invención**

La patente de invención asegura al titular el empleo exclusivo de la invención dentro del territorio del país (Figura 5). Las patentes son títulos de validez territorial, es decir, sólo valen en el país en que han sido otorgadas. Para obtener la protección en otros países es necesario realizar el registro y adquirir el título en cada uno de ellos.

Cosechadora JAVIYÚ
Desarrollada por INTA transferida a DOLBI S.A.



Figura 5. Ejemplo de patente de invención

Requisitos de patentabilidad

Las solicitudes de Patentes de Invención y de Certificados de Modelos de Utilidad deben cumplir con ciertos requisitos que les son característicos y están explícitos en la Ley que los rige [10]: debe ser una “novedad”, presentar “actividad inventiva” y debe tener “aplicación industrial”.

NOVEDAD: que no se encuentra en el estado de la técnica (es decir, anteriormente era desconocido).

Estado de la Técnica (ET): es todo lo que se haya puesto a disposición del público por cualquier medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de esta patente. Debe realizarse una búsqueda intensiva, para lo cual el INPI ofrece ayuda en su Dirección de Información tecnológica y Documentación [16].

ACTIVIDAD INVENTIVA: Debe superar la obviedad, es decir, que no resulte evidente para un experto en la materia (ver Figura 7).

APLICACIÓN INDUSTRIAL: que pueda ser utilizado, fabricado, producido y comercializado por la industria (cualquier tipo de industria). La invención debe estar relacionada o ser un producto o procedimiento que genera un nuevo quehacer industrial, factible y reproducible[17].

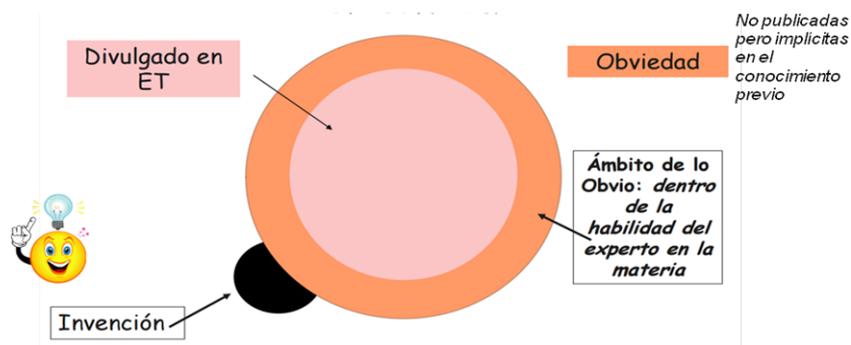


Figura 7. Diagrama explicativo de la actividad inventiva.

Trámites de patentamiento

Para solicitar una Patente de Invención y/o un Certificado de Modelo de Utilidad se deben seguir los siguientes pasos:

- 1) Presentar las solicitudes de registro ante INPI, en ellas deben constar todos los datos del Inventor, en el caso de una Persona Física y, para el caso de que el titular de las solicitudes sea una Persona Jurídica todos los datos de la Sociedad, pero debe figurar una persona física como Inventor. Aquí comienza el plazo legal de veinte años que le otorga la Ley de vigencia legal para su registro de Patente, o de diez años para el caso de que sea un Modelo de Utilidad.
- 2) Pago de tasas de presentación (Tabla 1), con el sellado correspondiente al día y la hora de presentación oficial y el número de expediente (en ese momento ya es una patente en trámite). En esta fecha comienza la Prioridad de Registro, es decir, comienza a correr el año en el que se puede llevar esta patente a otros países y ser tomada como presentada en esa fecha.
- 3) Análisis Preliminar Administrativo y Técnico
- 4) Publicación Oficial en el de Patentes: la Ley tiene previsto un plazo de 18 meses para efectuar esta publicación.
- 5) Plazo de sesenta días desde la publicación para que los terceros, que consideren tener una patente con características iguales o muy similares, ejerzan su derecho a Oposición sobre esta solicitud.
- 6) Pago (Tabla 1) y Examen de Fondo.
El examen de Fondo está a cargo de un profesional del INPI, un técnico en la materia de la cual se trata la Patente, que es en muchos casos un investigador y, por sobre todas las cosas, tiene conocimientos vastos en el tema. Lo primero que hará es evaluar los tres requisitos básicos: Novedad, Actividad Inventiva y Aplicación Industrial. Hará una búsqueda de antecedentes, en la base de datos de la República Argentina, de las oficinas de Patentes de USA y Europa. En el caso de encontrar algo que le parezca similar o que guarde similares características de funcionalidad o aplicación, pedirá una vista para que el inventor conteste sus dudas y tenga la posibilidad de defender la Patente.
- 7) Concesión de la Patente. Esto lleva unos tres años por lo menos en los casos de Modelos de Utilidad y no menos de 6 años para las Patentes de Invención. 8) Mantenimiento de pago de anualidades (Tabla 1).

Tabla1: Aranceles (\$) actuales de trámites de patentamiento[18]

Tipo	Trámite (10 reivind.)	p/jurídica	p/física
Patente	Solicitud	3500	1750
Modelo de utilidad	Solicitud	1750	875
Patente	Publicación anticipada	600	300
Modelo de utilidad	Publicación anticipada	300	150
Patente	Examen de fondo	2900	1450
Modelo de utilidad	Examen de fondo	1450	750
Patente	Anualidades	1200	600
Modelo de utilidad	Anualidades	600	300

Estructura de la Presentación de una solicitud de patente

La presentación de una solicitud de patente ya sea para un certificado de Modelo de Utilidad o para una Patente de Invención debe estar estructura según reglas estrictas, debe estar firmada en original.

- 1) Se debe encabezar con un formulario de solicitud con todos los datos.
- 2) Luego debe estar la carátula con el título de la patente y el nombre de los autores y de los titulares.
- 3) Luego se coloca la Memoria Descriptiva, esta debe contar con varios ítems:
 - i) descripción del campo técnico,
 - ii) el estado de la técnica,
 - iii) la definición del problema a resolver,
 - iv) la solución planteada para resolver el problema existente (la invención),
 - v) la descripción detallada de la invención incluyendo figura, gráficos, etc.,
 - vi) un ejemplo de realización.

La Memoria Descriptiva debe ser clara y completa para que un experto técnico pueda entenderla o ejecutarla.
- 4) A continuación estarán la Reivindicaciones. Esta parte es lo más importante en cuanto a redacción y fondo. Se debe describir, en párrafos separados, claros y concisos (en número de reivindicaciones será lo que se otorgue y sobre esta base será la tasa que hay que pagar), todo lo novedoso, es decir, lo que se quiere proteger. Tienen que basarse en la descripción técnica, su terminología es fundamental.
- 5) El resumen (que será lo publicado en el Boletín de Patentes).
- 6) La hoja técnica, que es un formulario a completar.

Propiedad Intelectual y Universidad

Las actividades de investigación y desarrollo que llevan a cabo las universidades y las instituciones públicas de investigación pueden producir resultados patentables, aunque muchas requieren un trabajo adicional antes de ser comercializables. Al conceder a las universidades derechos sobre su propiedad intelectual, derivada de la investigación financiada con fondos públicos, y autorizar la comercialización de sus resultados, los gobiernos pueden acelerar la transformación de las innovaciones en procesos y productos industriales y fomentar los lazos de colaboración entre las universidades y el sector privado.

Existen actividades docentes que generan propiedad intelectual, como los materiales docentes, las tesis, el software o los diseños. Las nuevas tecnologías de la comunicación han facilitado el acceso a los contenidos académicos, por eso, se necesitan políticas adecuadas en materia de P.I., para administrar la titularidad y la gestión de los materiales docentes, el acceso a la información académica y el uso de los materiales producidos por terceros.

Transferencia de Tecnología

La Transferencia de Tecnología está regida en Argentina por la Ley 22.426/81, modificada por el Decreto Nacional N° 1.853/93, la Ley 20.628/97 de Impuesto a las Ganancias y sus modificatorias [19,20]. En la Universidad de Buenos Aires, por las Resoluciones de CS N° 1655/1987 y 1133/2010, Exptes-UBA N° 37646/87 y 30197/2010, respectivamente [21,22]. Los trámites se realizan en la Dirección de Transferencia de Tecnología del INPI.

La importancia de la investigación académica de un país depende considerablemente de las instituciones y políticas que guían a los investigadores de las universidades[23]. Tradicionalmente, las universidades nacionales han servido a la sociedad mediante la capacitación de sus alumnos, a los efectos de que respondan a las necesidades de crecimiento social e industrial. Por ello, los resultados de sus investigaciones se han publicado de manera gratuita. Hoy en día, este enfoque se considera incompatible con la necesidad de proteger esa información Nacional. Al mismo tiempo, la rapidez con la que avanza la globalización exige a las universidades que estén abiertas a la actividad económica y a la colaboración internacional. Por eso, hay que aprender a hacer un uso efectivo del sistema de P.I.[24]. Es así como las universidades juegan un papel muy importante en promover la innovación, pero hay que tener en cuenta ciertas actitudes locales, dado que mucho presupuesto es invertido en investigación aplicada y, sin embargo, muy poco se convierte en innovaciones que den lugar a productos comercializables. Ya se sabe que la mayoría de las ideas no tienen potencial comercial, pero el problema consiste muchas veces en que hay una gran brecha entre idea y producto[25]. También hay que tener en cuenta que una invención patentable, no implica necesariamente que sea una tecnología o producto comercialmente viable[26]. Es fundamental sopesar cuidadosamente las ventajas e inconvenientes de la patente y realizar un análisis de las posibles alternativas. Una patente puede resultar costosa y difícil de obtener, mantener y hacer respetar. Presentar o no una solicitud de patente es una decisión estrictamente comercial, y debe basarse principalmente en la probabilidad de lograr una protección comercialmente útil para la invención, es decir, que tenga posibilidades de proporcionar beneficios importantes a partir de su eventual comercialización.

Por otro lado, existen muchos investigadores que no quieren empezar un negocio, que no se sienten “emprendedores”. Es aquí donde una buena gestión de vinculación y transferencia puede hacer la diferencia[27]. La formación de recursos humanos especializados en actividades de innovación, desarrollo tecnológico, propiedad intelectual, vinculación y “emprendedorismo” resulta crucial, así como fomentar las interacciones y demandas del empresariado innovador, con el objetivo de transferir al mercado nuevos productos, procesos o servicios de alto valor agregado.

En la secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad de Buenos Aires existe el Área de Transferencia Tecnológica donde se trabaja en conjunto con los investigadores para la toma de decisiones y la concreción de los emprendimientos en todos estos campos.

Agradecimientos

La autora agradece la invitación de la Secretaría de Investigación y Doctorado de la Facultad de Ingeniería-UBA para la confección de este artículo, así como también la invitación de la Secretaría de Ciencia y Técnica de la UBA a realizar el curso de “Formación en Propiedad Intelectual” en el Centro de Estudios Interdisciplinarios de Derecho Industrial y Económico (CEIDIE) de la Facultad de Derecho en 2015.

Referencias

1. Ley N° 24.430 Constitución de la Nación Argentina. Ordénase la publicación del texto oficial de la Constitución Nacional (sancionada en 1853 con las reformas de los años 1860, 1866, 1898, 1957 y 1994). – 15/12/1994. Promulgada: 3/1/1995. Honorable Congreso de la Nación Argentina.
2. Cortese, M. A. Exordio a la propiedad intelectual. Módulo 1 Curso de formación en propiedad intelectual - Centro de Estudios Interdisciplinarios de Derecho Industrial y Económico (CEIDIE) – Facultad de Derecho – U.B.A. 2015.
3. Organización Mundial del Comercio (OMC). Acuerdo sobre los aspectos de los Derechos de Propiedad Intelectual relacionados con el Comercio (ADPIC). 1994.
4. Chapman, A. R. (2001). La propiedad intelectual como derecho humano (obligaciones dimanantes del apartado c) del párrafo 1 del Artículo 15 del Pacto Internacional de Derechos Económicos, Sociales y Culturales). Boletín de Derecho de Autor, 15(3).
5. González Perini, F. Las negociaciones sobre indicaciones geográficas en la OMC y el futuro de las exportaciones argentinas. pp. 55-78. En: Las Negociaciones Comerciales Multilaterales de la Ronda de Doha. Desafíos para la Argentina. Centro de Economía Internacional, Ministerio de Relaciones Exteriores y Culto de la República Argentina. 2003.
6. Honorable Congreso de la Nación Argentina. Ley N° 11.723 de Propiedad Intelectual- Régimen Legal – 29/9/1933. Boletín Oficial: 30/9/33.
7. Correa, C., Bergel, S:D:,Kors, J. Régimen Legal de las Patentes de Invención. Buenos Aires: La Ley, 2013.
8. Honorable Congreso de la Nación Argentina. Ley N° 22.362 de Marcas y Designaciones – 26/12/1980. Boletín Oficial: 2/1/81. Decreto Reglamentario: 558/1981.
9. Honorable Congreso de La Nación Argentina. Decreto/Ley 6.673 de Modelos o Diseños industriales – 9/8/1963. Boletín Oficial: 16/8/1963. Decreto Reglamentario 5682/1965. Poder Ejecutivo Nacional Argentino. Ratificado por la Ley 16478. 17/9/1964.
10. Honorable Congreso de la Nación Argentina. Ley N° 24.481 de Patentes de Invención y Modelos de Utilidad – 20/03/1996. Boletín oficial: 22/03/1996. Decreto Reglamentario: 260/96.
11. Consejo Superior de la Universidad de Buenos Aires. Resolución n° 1868. Expte. N° 6129/88 A-1. 17 sep 2003.
12. OMPI-INPI. El secreto está en la marca. Serie: La propiedad intelectual y las empresas, N°1. Ministerio de Producción. Presidencia de la Nación Argentina. 2015.
13. Blasetti, R. Las indicaciones geográficas y otras cuestiones vinculadas a la negociación agrícola: el medio ambiente y la patentabilidad de la materia viva. pp. 523-570. En: Comercio Internacional: del GATT a la OMC. Comp. Carlos María Correa. EUDEBA, 2010.
14. OMPI-INPI. Lo atractivo está en la forma. Serie: La propiedad intelectual y las empresas, N°2. Ministerio de Producción. Presidencia de la Nación Argentina. 2012.
15. OMPI-INPI. Inventar el futuro. Serie: La propiedad intelectual y las empresas, N°3. Ministerio de Producción. Presidencia de la Nación Argentina. 2012.
16. OMPI-INPI. La clave está en la información. Serie: La propiedad intelectual y las empresas, N°4. Ministerio de Producción. Presidencia de la Nación Argentina. 2015.
17. Salis, E. Análisis de la Ley de Patentes de la Argentina. Portal Internacional de la Universidad de Alicante sobre Propiedad Industrial e Intelectual y Sociedad de la Información.http://www.uaipit.com/files/publicaciones/0000001438_20%20Ley%20de%20Patente%20Argentina.pdf.
18. INPI- Aranceles: <http://www.inpi.gov.ar/index.php?Id=136&criterio=2>

19. Ley N° 22.426 - Ley de Transferencia de Tecnología. Boletín Oficial: 23/03/1981. Modificada por Decreto 1853/93. Boletín Oficial: 8/9/93- arts. 7 y 8)
20. Honorable Congreso de la Nación. Ley N° 20628. Impuesto a las Ganancias-Decreto 649/97. Boletín Oficial:06/08/97, con las modificaciones posteriores.
21. Consejo Superior de la Universidad de Buenos Aires. Resolución n° 1655/87. Expte. N° 37.646/87 A- 2. 16 sep 1987.
22. Consejo Superior de la Universidad de Buenos Aires. Resolución n° 1133/2010. Expte. N° 30197/2010. 2010.
23. Spencer, J.W. How relevant is university-based scientific research to private high-technology firms? A United States-Japan comparison”, Academy of Management Journal, 44 (2), 432-440. 2001.
24. Quintás Corredoira, M.; Caballero Fernández, G.; Arévalo Tomé, R.; Piñeiro García, P. La protección de las invenciones mediante patentes en las universidades europeas, japonesas y estadounidenses. Cuadernos de Gestión, 12 (1) 15-38. 2012.
25. Kalanje, D C. El papel de la propiedad intelectual en la innovación y el desarrollo de nuevos productos. 2005. http://www.wipo.int/export/sites/www/sme/es/documents/pdf/ip_innovation_development.pdf
26. Roger, M. The definition and measurement of innovation. Melbourne Institute, Working paper N°10/98. 1998.
27. Fernández, F.R. La ingeniería y la propiedad industrial en el ámbito universitario: marco legal y algunas dudas habituales. Revista Propiedad Inmaterial 20, 39 – 56. 2015

Transferencia y Propiedad Intelectual

Secretaría de Ciencia y Técnica Universidad de Buenos Aires

Ana Daniela Viera

*Universidad de Buenos Aires. Rectorado
Secretaría de Ciencia y Técnica. Buenos Aires, Argentina*

Introducción

El área de transferencia se ocupa de proyectos, actividades y servicios relacionados con la transferencia tecnológica, el “emprendedorismo” y la protección de la propiedad intelectual¹ de la Universidad de Buenos Aires, así como de la vinculación intra-universitaria e inter-institucional en lo referente a estos temas.

Las actividades permanentes del área incluyen la gestión de la Propiedad Intelectual de la UBA (especialmente en cuanto a la propiedad industrial²), la transferencia de los resultados de sus investigadores y alumnos al medio socio productivo y continua sensibilización y capacitación de la comunidad universitaria en estos temas, para lo cual se generan talleres, jornadas y capacitaciones.

¹ Según el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial (INPI), organismo estatal responsable de la aplicación de las leyes de protección de la propiedad industrial en nuestro país, “la propiedad intelectual se divide en dos categorías: la propiedad industrial, que incluye las invenciones, patentes, marcas, dibujos y modelos industriales e indicaciones geográficas de origen; y el derecho de autor, que abarca las obras literarias y artísticas, tales como las novelas, los poemas, las obras de teatro, las películas, las obras musicales, las obras de arte, los dibujos, pinturas, fotografías, esculturas, y los diseños arquitectónicos.” Fuente: www.inpi.gov.ar

² Según el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial (INPI): la propiedad industrial “guarda una estrecha relación con creaciones del ingenio humano, como las invenciones, los dibujos y modelos industriales. Las invenciones se constituyen como soluciones a problemas técnicos y los dibujos y modelos industriales son las creaciones estéticas que determinan la apariencia de productos industriales. Además, la propiedad industrial incluye las marcas de fábrica o de comercio, las marcas de servicio, los nombres y designaciones comerciales, incluidas las indicaciones de procedencia y denominaciones de origen, y la protección contra la competencia desleal.” Fuente: www.inpi.gov.ar

Desde 2014, el área comenzó reorganizarse y a ocuparse no sólo de la propiedad intelectual de la Universidad, sino también de transferencia tecnológica y “emprendedorismo”. Para esto se buscó reforzar su estructura de capital humano; generar actividades de sensibilización, divulgación y capacitación; y fomentar un vínculo de colaboración con las áreas de Transferencia de las Facultades.

Si bien se consiguió un desarrollo importante en cuanto a la incorporación de recursos formados y la generación de servicios, la propia magnitud de la Universidad de Buenos Aires hace impensable un sistema de funcionamiento para estas áreas que no se apoye fuertemente en las Facultades, Hospitales y en todas las áreas de la Universidad donde se realice investigación.

Diagnóstico Inicial

Durante 2014, la Secretaría realizó una serie de actividades con el propósito de poder determinar las capacidades y el interés de diferentes áreas de la Universidad respecto a la gestión de la transferencia y la propiedad intelectual generada a partir de los resultados de investigación.

Además de realizar Talleres y Jornadas sobre propiedad intelectual y sobre herramientas de vigilancia tecnológica e inteligencia competitiva, se realizó una encuesta online que se distribuyó entre secretarios, subsecretarios, investigadores, asesores jurídicos, docentes y otros perfiles con el objetivo de relevar interés sobre futuras actividades de capacitación en esta temática. Las respuestas obtenidas permitieron comprobar que, si bien en muchas Facultades se tenían requerimientos sobre propiedad intelectual, los sectores correspondientes sentían no contar con las herramientas para atenderlos.

Adicionalmente, durante 2014 se entrevistaron más de 300 investigadores de la Universidad a través de la ejecución del Programa de Valorización de Conocimiento PICT-UBA, un financiamiento del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (Mincyt) para evaluar la transferencia de resultados de investigaciones financiadas a través de subsidios PICT. Esto permitió que la Secretaría lleve adelante un relevamiento sobre las actividades de transferencia de investigadores de todas las Facultades, gracias al cual se recabó también información sobre la percepción de la transferencia y la propiedad intelectual.

Entre las conclusiones del relevamiento se encontró que, si bien casi el 70% de los entrevistados declaraba conocer los beneficios del registro de propiedad intelectual, un 10% o menos conocía los recaudos necesarios para poder registrar o proteger un resultado y un 42% había indagado sobre las posibilidades de registrar propiedad intelectual.

A partir de esas acciones, y con un panorama relevado sobre la situación, se comenzó a implementar diversas actividades tendientes a divulgar, sensibilizar y capacitar a la comunidad universitaria acerca de estos temas, mientras que al mismo tiempo se fomentó la especialización del capital humano propio.

Se llevaron a cabo durante 2014 y 2015 diversas reuniones solicitadas por las Facultades, donde se convocó a especialistas para explicar conceptos relacionados con la gestión de transferencia y propiedad intelectual, cuyo detalle puede apreciarse en la Fig. 1.

FACULTADES	FECHA	TIPO DE ACTIVIDAD	CANT. DE PERSONAS
FADU	25/09/2014	SI+RED. 28º Jornadas de Investigación. Mesa Redonda Investigación y Transferencia.	100
AGRONOMIA	25/08/2014	Sensibilización a investigadores	12
AGRONOMIA	29/04/2015	Sensibilización a investigadores	10
FADU. CENTRO DE EMPRENDEDORES	29/05/2015	Introducción de temas de Propiedad Intelectual para emprendedores, graduados y alumnos.	60
FADU. DECANATO	03/11/2015	Jornada de Propiedad Intelectual para titulares de Diseño Industrial y Tecnologías	20
FARMACIA. DECANATO	05/11/2015	Jornada de Propiedad Intelectual para autoridades, Consejeros Directivos y profesores	50
VETERINARIA. DECANATO	18/11/2015	Jornada de sensibilización para investigadores, graduados y docentes	60
TOTAL PARTICIPANTES			312

Fig. 1 Reuniones de formación realizadas en Facultades durante 2014 y 2015 para sensibilizar sobre conceptos de transferencia y propiedad intelectual. Fuente: Secretaría de Ciencia y Técnica

Además de las jornadas y actividades ya mencionadas, se crearon dos capacitaciones específicas: un curso de Comunicación Efectiva de la Ciencia, destinada principalmente a investigadores (formados y en formación) y un curso de Transferencia y Propiedad Intelectual, destinado a investigadores, asesores jurídicos y personal no docente que se desempeña en áreas de transferencia en la Universidad de Buenos Aires.

El curso de Transferencia y Propiedad Intelectual finalizó su 3º cohorte en 2016 y tiene previsto para este año volver a dictarse, mientras que el curso de Comunicación Efectiva de la Ciencia tiene prevista su 3º cohorte también en 2017.

Finalmente, durante 2015, se crearon los llamados a Proyectos de Desarrollo Estratégico (PDE)³, un financiamiento para proyectos de grupos y áreas de conocimiento que requieren apoyo específico para poder atender e incentivar la investigación orientada a atender problemas sociales y productivos.

El financiamiento para proyectos UBACYT-PDE se creó especialmente para los proyectos que, por su marco teórico, objetivos y procedimientos metodológicos, dan cuenta de un abordaje interdisciplinario del objeto de estudio en coherencia con el objetivo de atender problemáticas reales, complejas y sistémicas. Asimismo, se buscó promover la formulación de proyectos que persigan resultados socialmente relevantes y conectados con entidades públicas y/o privadas adoptantes, alentando un modelo de construcción interdisciplinaria.

Una característica especial de esta convocatoria es su sistema de evaluación, el cual incorpora en particular un elemento innovador: una instancia de exposición presencial del proyecto por parte de los investigadores, donde la comisión evaluadora tiene la oportunidad de indagar aspectos que permitan una mejor evaluación del potencial del proyecto.

La convocatoria a Proyectos de Desarrollo Estratégico se repitió nuevamente en 2016⁴,

³ Res.(CS) N° 2768/15

⁴ Res.(CS) N° 5383/16

El proceso de transferencia

El proceso a través del cual se apoya la transferencia de los resultados de investigación generados en la Universidad comienza usualmente desde los lugares de trabajo de los investigadores y estudiantes, en cátedras, grupos de investigación e Institutos.

Los investigadores, acuden a los responsables de transferencia y vinculación de su Facultad, donde se inicia un proceso para analizar la tecnología o resultado de interés, a través de evaluaciones enfocadas desde lo institucional, la tecnología, el mercado y la propiedad intelectual. En este proceso participa también la Secretaría de Ciencia y Técnica y UBATEC.

Esto permite generar una estrategia para la tecnología que puede incluir la protección de propiedad intelectual y la participación de consultores externos expertos en el área.

El proyecto luego atraviesa una etapa de ejecución de los acuerdos pactados y seguimiento de la relación, tanto con los investigadores y la Facultad, como con los adoptantes de la tecnología (Fig. 2).

La transferencia de la tecnología puede requerir de negociaciones con instituciones o empresas, celebrar convenios, comercializar licencias para la tecnología y/o promover la creación de emprendimientos. La transferencia tecnológica permite consolidar el vínculo entre la Universidad, el conocimiento y la sociedad.



Fig. 2 Proceso general de transferencia de tecnología. Fuente: Secretaría de Ciencia y Técnica

Cabe destacar que no siempre es necesario o posible obtener la protección a través de una patente, modelo de utilidad u otro, y que esto debe ser parte de una estrategia de transferencia.

Casi sin excepción, los resultados de investigación necesitan de pruebas de concepto, cambios de escala o desarrollos posteriores antes de poder ser transferidos al medio. Esta “distancia” entre lo que produce la universidad y lo que requiere o puede utilizar la comunidad u otros organismos (ya sea privados o públicos), suele denominarse “el valle de la muerte”. El nombre hace referencia a una etapa que muchas tecnologías no logran sortear, en el sentido que no consiguen superar los desafíos necesarios para convertir el conocimiento en productos, servicios o procesos capaces de ser transferidos, ya sea para su utilización o para continuar su desarrollo en otros contextos.

El valle de la muerte presenta numerosos desafíos y no puede atravesarse sin el trabajo conjunto entre el investigador (o equipo de investigadores), el personal de la oficina de transferencia de la Facultad o Unidad Académica a la que pertenece, y la oficina de transferencia de la Universidad. Se trata de una etapa de alto riesgo y considerable costo, donde una tecnología que funciona bien a pequeña escala puede no hacerlo para escalas mayores, o no ser económicamente rentable para el mercado objetivo. Adicionalmente, requiere contar con fuentes de financiamiento dedicadas a este fin (en algunos casos conocido como financiamiento traslacional), y diferentes de las que en general ofrece el sistema de ciencia y tecnología para realizar investigación científica.

Aspectos a tener en cuenta para la evaluación de tecnologías

- **Análisis Institucional:** determina quiénes son los individuos que tuvieron participación del desarrollo del conocimiento, y sus organismos de pertenencia, así como los subsidios que se utilizaron para su desarrollo. Esto permite tener claridad acerca del origen de la investigación y las partes participantes, lo cual es importante para determinar la estrategia, ya que numerosos investigadores de la Universidad de Buenos Aires tienen una segunda pertenencia en otras Instituciones.
- **Análisis Tecnológico:** implica tener en cuenta las tecnologías competidoras y complementarias, los desarrollos similares realizados en otros lugares y las alternativas de aplicación del desarrollo. Este paso permite además comenzar a pensar en las pruebas de concepto y necesidades de la tecnología para sortear el valle de la muerte.
- **Análisis de Mercado:** este análisis trabaja sobre los elementos de una estrategia para la transferencia a los usuarios, adoptantes o consumidores. Entre otros, estudia los productos y/o servicios similares, posibles nichos, potenciales adoptantes, socios y competidores.
- **Análisis de Propiedad Intelectual:** determina la posibilidad de avanzar con una protección de la propiedad intelectual (usualmente una patente, modelo de utilidad o diseño industrial) analizando, por un lado, el cumplimiento de los requisitos según la ley, y por el otro el panorama actual de patentes en esa área o tipo de producto.

Reglamentación de propiedad intelectual de la Universidad de Buenos Aires

La principal resolución que regula la propiedad intelectual en la Universidad es la Res. (CS) N° 1868/03 "Reglamentación sobre Propiedad de Resultados de Investigación y Desarrollo Tecnológico". Además, hay otras normativas relacionadas, tales como las que regulan el asesoramiento y servicios a terceros (Res. (CS) N° 1655/87 y complementarias), y la norma para la declaración de filiación institucional.

La Res (CS) N° 6157/16 (23 de noviembre 2016) regula filiaciones en la UBA. La misma deroga la anterior Res (CS) 4941/16 (8 de junio 2016) para entrar en concordancia con lo estipulado en el nuevo Convenio Marco UBA-CONICET.

Presentaciones

Empleo de biomasa de macrófitas en reactores para la remoción de metales pesados de efluentes acuosos

Andrea. B. Saralegui, Susana P. Boeykens, A. Fernández Cirelli.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre el uso de biomasa de macrófitas secas y sin tratamiento para la adsorción de iones Cu(II), Pb(II) y Cr(VI) de soluciones acuosas a fin de estudiar la naturaleza del fenómeno de biosorción y utilizar los parámetros cinéticos y de adsorción obtenidos para el diseño de reactores para el tratamiento y recuperación de efluentes líquidos industriales. Fueron ensayadas biomasas provenientes de macrófitas acuáticas muertas (*Pistia stratiotes*, *Azolla Pinnata*, *Lemna.sp* y *Limnobium*), que fueron recolectadas de medios naturales, se lavaron, secaron, molieron y se tamizaron. Algunas características texturales de las muestras, se obtuvieron a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N₂ (-196 °C). La capacidad de adsorción se estableció a partir de experiencias realizadas en batch, cuantificando iones Cu(II), Pb(II) y Cr(VI) antes y durante las experiencias con Espectrofotometría de Absorción Atómica. La biomasa Azolla fue más eficiente en la adsorción de Cu (II) y la eliminación de Pb (II) (96,74% y 99,38% respectivamente). La adsorción de iones de Cr (VI) dio como resultado menos significativas para todas las especies, aunque la biomasa Pistia mostró la adsorción más alto (58,79%)

El modelo de Langmuir resulto ser el más adecuado para el ajuste de los datos experimentales de Pb, mientras que el modelo de Freundlich resultó mejor con datos de las isothermas para Cr y Cu. Se encontró además que el modelo de pseudo-segundo orden de Ho-MacKay describió mejor la cinética de adsorción de los tres iones estudiados.

A partir del análisis FTIR de la biomasa cruda y de la saturada con los iones metálicos, puede inferirse que los grupos hidroxilo, carbonilo y amino presentes en estas biomasas permiten tanto enlaces por fuerzas electrostáticas como por formación de complejos por lo que son los responsables de la alta adsorción que presentan las biomasas estudiadas,

puede concluirse entonces que la biomasa de macrófitas resulta un buen biosorbente para remover iones Cu(II), Pb(II) y Cr(VI) de efluentes acuosos.

Palabras clave: macrófitas, biosorción de metales, efluentes industriales.

Introducción

La contaminación de cuerpos de aguas naturales con metales pesados es un problema creciente en los últimos años, debido al incremento exponencial de las actividades industriales. Sus efluentes son normalmente descargados con un escaso tratamiento. El hecho de que los metales pesados son persistentes, bioacumulativos y tóxicos a nivel de trazas agravan la situación del problema. Algunos metales pesados como plomo, cadmio, cobre, cromo, y otros se convierten en una de las principales amenazas para la salud humana [1]. Hoy en día, muchos métodos de separación, que implican la extracción con disolvente, intercambio iónico, co-precipitación, filtración de membrana, y la adsorción con adsorbentes comerciales, se han desarrollado y utilizado para la remoción de iones de metales pesados de diferentes soluciones acuosas con una amplia gama de concentraciones. Sin embargo, el alto costo, además del problema de la generación de lodos, hace difícil su aplicación en algunos casos. La búsqueda de adsorbentes de bajo costo que tengan esa capacidad se ha intensificado especialmente en las últimas décadas. Algunas algas y macrófitas acuáticas naturales se han utilizado como adsorbentes para eliminar estos iones de sus soluciones acuosas [2-4]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos con el uso de biomasa de macrófitas secas para la adsorción de iones Cu(II), Pb(II) y Cr(VI) de soluciones acuosas con el fin de estudiar la naturaleza del fenómeno de biosorción y utilizar los parámetros cinéticos obtenidos para el diseño de reactores para el tratamiento y recuperación de efluentes líquidos industriales.

Materiales y métodos

Se recogieron especies de macrófitas que han mostrado buenos resultados para la adsorción de contaminantes (*Pistia stratiotes*, *Azolla. Pinnata*, *Lemna.sp* y *Limnobium*) [2], de diferentes lugares en la provincia de Buenos Aires. Las biomasas recolectadas se lavaron con agua ultrapura, se secaron a 60°C hasta peso constante, se molieron y tamizaron para obtener diferentes tamaños de partículas. Para realizar este estudio se seleccionó un tamaño de partícula entre 0,5 y 1,18 mm. Las características texturales de las muestras se obtuvieron a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de nitrógeno (a 77K) empleando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un sortómetro Micromeritics®, Gemini 2360. Este es un procedimiento estándar que permite comparaciones entre diferentes materiales [5,6].

Para estudiar la capacidad de adsorción de estas biomasas, se realizaron experiencias en reactores batch, en agitador orbital a 200 rpm, bajo condiciones controladas de pH y temperatura (pH = 6,0 ± 0,2, 25 ± 2°C, respectivamente) a distintos tiempos y concentraciones de los contaminantes. Los porcentajes de remoción (R%) de Cu (II), Pb (II) y Cr (VI) de las soluciones acuosas por las biomasas de macrofitas se calcularon mediante la ecuación 1, a partir de la cuantificación de los iones metálicos en la solución acuosa antes y después del proceso de adsorción, mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (210VGP Buck Scientific®) siguiendo la metodología estandarizada APHA [7].

$$R\% = \frac{C_i - C_e}{C_i} 100 \quad (1)$$

Donde: C_i y C_e son las concentraciones inicial y de equilibrio, en mg L^{-1} , respectivamente.

Para los sistemas de biomasa-contaminante seleccionados como más eficientes, se estudió el proceso de adsorción mediante el ajuste de los modelos de Langmuir [8] y Freundlich [9] con los datos experimentales, se obtuvieron los parámetros del ajuste para cada modelo considerado y su correlación. También se estudió la cinética de adsorción a partir del ajuste a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (Lagegren) [10] y pseudo-segundo orden (Ho-MacKay)[11] con los datos experimentales.

Con el propósito de determinar las posibilidades de interacción entre los grupos funcionales en la superficie de la biomasa con los iones metálicos, se realizó un análisis de la biomasa cruda y la biomasa saturada por los iones metálicos por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Resultados y discusión

El volumen total de poros (V_T) se calculó a partir del volumen de N_2 adsorbido a la máxima presión relativa ($p/p_0=0,99$) y 77 K de temperatura. Se aplicó el procedimiento convencional de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a fin de evaluar el área superficial específica (SBET), en el que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas es posible estimar el área del sólido. En la Tabla 1 se pueden observar los resultados obtenidos. La superficie específica (para un mismo tamaño de partícula) varía con la clase de macrófita y todas las muestras concuerdan con estructuras no porosas.

Tabla 1. Características texturales de las muestras de macrófitas

Macrófita (tamaño de partícula: 1.18- 0.5mm)	S_{BET} (m²/g)	V_T (cm³/g)
<i>Pistia stratiotes</i>	0,92	0,0067
<i>Azolla Pinnata</i>	0,95	0,0072
<i>Lemna.sp</i>	0,45	0,0037
<i>Limnobium</i>	0,63	0,0046

En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos en las distintas experiencias de adsorción y el porcentaje de remoción de cada metal para cada biomasa estudiada.

La biomasa de *Azolla* fue más eficiente en la adsorción de Cu (II) y de Pb (II) (96,74% y 99,38%, respectivamente). La adsorción de iones de Cr (VI) dio resultados menos significativos para todas las especies, aunque la biomasa de *Pistia* mostró la adsorción más alta (58,79%).

Tabla 2: Porcentajes de remoción de Cu (II), Pb (II) y Cr (VI) por diferentes biomazas macrófitas

Biomasa de Macrofitas	R% Cr	R% Cu	R% Pb
<i>Pistia Stratiotes</i>	58,79	74,31	97,11
<i>Limnobium</i>	41,36	65,04	96,78
<i>Azolla</i>	28,33	96,74	99,38
<i>Lemna Sp</i>	6,97	73,87	94,51

La Tabla 3 muestra los correspondientes parámetros de ajuste de los modelos de Langmuir y Freundlich a las isotermas de adsorción estudiadas. Estos resultados muestran que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir para la adsorción de Pb, lo que indicaría que en este caso el proceso se lleva a cabo en monocapa sobre la superficie del adsorbente, mientras que para Cu y Cr, ajusta mejor el modelo de Freundlich, lo que indicaría que la adsorción se lleva a cabo sobre una superficie heterogénea y hasta puede realizarse en más de una capa. Los parámetros de ajuste son similares a los reportados por otros autores para este tipo de biomasa [2,3].

La Tabla 4 muestra los parámetros obtenidos del ajuste de los modelos cinéticos (pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden) a los datos experimentales. Observando los coeficientes de correlación obtenidos, puede decirse que el modelo de pseudo-segundo orden es el que describe mejor el proceso de la cinética de adsorción con los tres sistemas estudiados, lo que sugiere que un proceso que involucre quimisorción.

Si bien es todo un desafío identificar el o los mecanismos por los que los metales son adsorbidos sobre la biomasa, varios autores coinciden en que uno de los mecanismos implicados sería el intercambio iónico a partir de grupos débilmente ácidos y básicos en la superficie de la biomasa; en el rango de pH 2,5 a 6,0, la unión de metales pesados se determina principalmente por el grado de disociación de los grupos débilmente ácidos [2], otro mecanismo posible sería la complejación de los cationes metálicos de transición con los átomos de N o de O que contienen pares de electrones sin compartir en la biomasa [12,13].

Tabla 3: parámetros de los modelos de Freundlich y Langmuir

Ecuación	Pb-Azolla	Cu-Azolla	Cr-Pistia
Langmuir $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$ q_m (mg/g) es la capacidad máxima adsorción b (L/mg) se relaciona con la energía de adsorción	q_m : 117 b: 0.354 R ² : 0.993	q_m : 26.3 b: 7.5E-4 R ² : 0.996	q_m : 2.80 b: 0.08 R ² :0.899
Freundlich $q_e = K_f C_e^n$ K_f se relaciona con la capacidad de adsorción n está relacionada con la intensidad de la adsorción	K_f : 28 n: 2.02 R ² : 0.962	K_f : 0.875 n: 2.101 R ² : 0.997	K_f : 0.253 n: 1.32 R ² : 0.989

Tabla 4: parámetros de los modelos cinéticos

Modelo	Parametros		R ²	Conc.(ppm)	Sistema
	K1 o K2	q _e			
Lagergren $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$ K_1 (1/min)	0,014	219	0,989	100	Pb+Azolla
	0,016	539	0,976	110	
	0,011	271	0,985	120	
	0,017	16	0,975	30	Cu+Azolla
	0,029	17	0,964	40	
	0,042	20	0,826	60	
	0,074	2,7	0,965	10	Cr+Pistia
	0,078	2,04	0,849	20	
	0,075	1,5	0,795	30	
Ho and McKay $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ K_2 (mg/g)	7,6E-4	84	0,999	100	Pb+Azolla
	6,5E-4	94	0,999	110	
	6,4E-4	98	0,999	120	
	1,7E-03	29	0,998	30	Cu+Azolla
	2,6E-03	33	0,997	40	
	2,6E-03	45	0,994	60	
	0,31	0,3	0,998	10	Cr+Pistia
	0,17	0,6	0,997	20	
	0,09	0,8	0,999	30	

Al comparar los espectros FTIR de las biomásas utilizadas antes y después del proceso de adsorción (Fig. 1, 2 y 3) se puede observar que, para todos los sistemas estudiados, las bandas correspondientes a los grupos -OH (3400-3000 y 1160-1115 cm⁻¹), -COOH (1950-1550 cm⁻¹) y -NH₂ (3400-3000 y 1160-1115 cm⁻¹) sufrieron una considerable disminución en la intensidad y una ligera variación en la frecuencia de adsorción, lo cual podría atribuirse a la interacción con los iones metálicos dificultando su vibración. Esto indica un mecanismo de intercambio iónico. Para el caso del Cu (Fig. 2) se observa, además, un desdoblamiento de picos correspondiente a los grupos -OH y -NH₂, lo que sería evidencia de que un mecanismo de complejación también es posible.

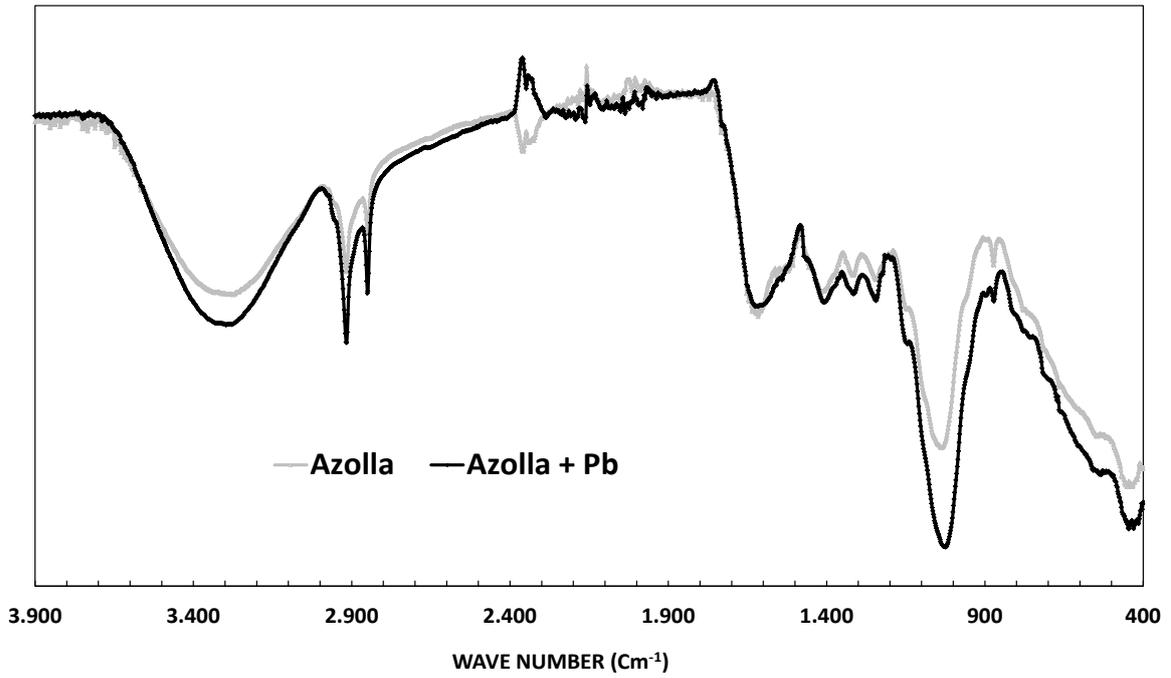


Figura 1: Espectro de biomasa de *Azolla* antes y después del proceso de adsorción de Pb.

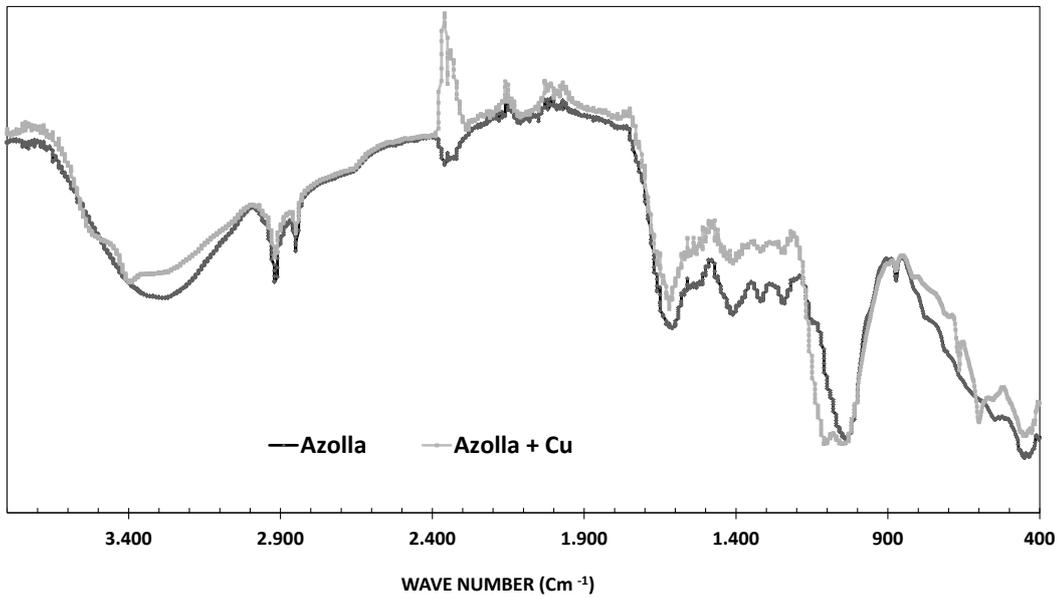


Figura 2: Espectro de biomasa de *Azolla* antes y después del proceso de adsorción de Cu.

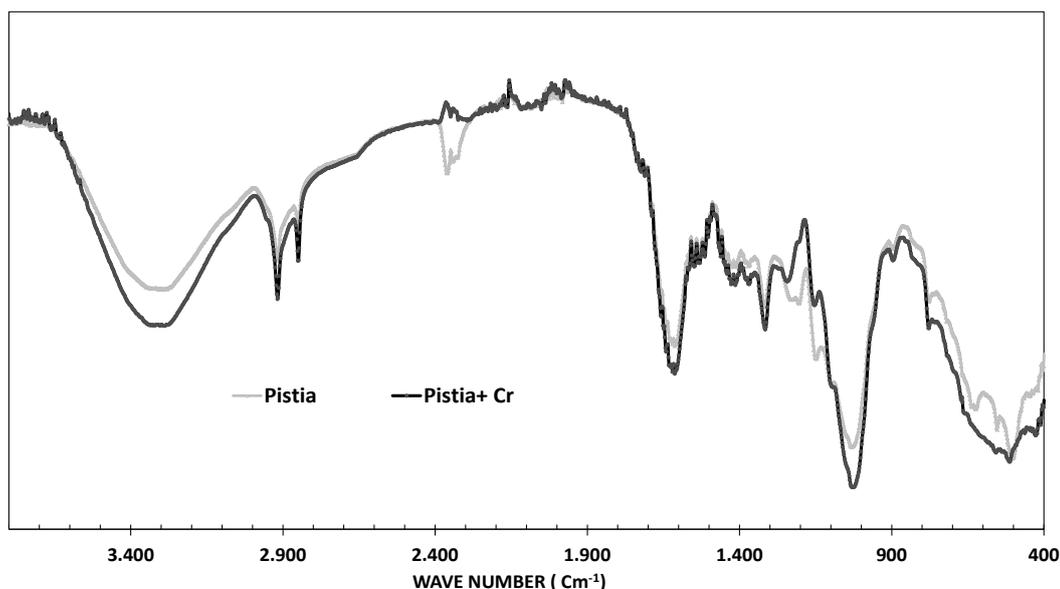


Figura 3: Espectro de biomasa de *Pistia* antes y después del proceso de adsorción de Cr.

Conclusiones

Se ha utilizado cuatro biomásas provenientes de macrófitas de la región pampeana que han mostrado capacidad de remoción de metales pesados de soluciones acuosas.

Para el caso del cromo, se observa una capacidad de adsorción menor y con una cinética más lenta. El modelo cinético de pseudo-segundo orden resultó adecuado para la descripción de los tres sistemas estudiados. El modelo de Langmuir fue el seleccionado para la descripción del equilibrio isotérmico del proceso de la adsorción de Pb y el modelo de Freundlich para el de la de Cu y Cr. Con estos datos y el estudio de los espectros IR se puede inferir que el proceso preponderante implica intercambio iónico con los grupos funcionales de las biomásas, con evidencias de que también es posible un mecanismo de complejación para el Cu implicando átomos de N u O de la superficie de la biomasa.

Estos estudios deben continuar con el diseño de sistemas adecuados para el tratamiento de aguas utilizando biomásas como adsorbentes de bajo costo.

Bibliografía

- [1] IARC (International Agency for Research on Cancer) Working Group on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals in humans. Monograph: Arsenic, Metals, Fibers and Dust, a review of human carcinogens. Vol. 100 C. Lyon, France. 2012.
- [2] Miretzky, P., Saralegui, A., Fernández Cirelli, A. Simultaneous heavy metals removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere*, 62, (2006) 247-254
- [3] Maine, M., Duarte, M., Suñé, N. Cadmium uptake by floating macrophyte. *Water Res*, 35, (2001) 2629-2634
- [4] Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero R., Sastre de Vicente, M.E. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution*, 142 (2), (2006) 264-273.
- [5] Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces* , 6th ed.; John Wiley & Sons, New York. 1997.

- [6] Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160, (2007) 49-56.
- [7] APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation). *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*, Rice, E.W., Baird, R., Eaton, A., Clesceri, L. Eds, 22nd Ed. APHA, Washington. 2012.
- [8] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc*, (1918)1361–403.
- [9] Freundlich H. Adsorption in solutions. *Z Phys Chem* (Germany) 57, (1906) 385–470.
- [10] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Bihand till Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (2), (1898) 1-39.
- [11] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34, (1999) 451–65.
- [12] Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S. and Dorris, K. L. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption - removal of copper. *Journal of Hazardous Materials B80*: (2000).33-42.
- [13] Silverstein, R.; Webster, F.; Kiembe, D.; Bryce, D. *Spectrometric Identification of organic compounds*. 8th Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA. 2015.

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Departamento de Química, Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos (LaQuíSiHe), Paseo Colón 850. 1063 -Buenos Aires, Argentina. +54 11 52850976 / 77. laquisihe@fi.uba.ar

Fenton Heterogéneo: Remoción de Compuestos Orgánicos en Soluciones Acuosas

Russo, Analía Verónica, Jacobo, Silvia Elena y De Angelis, Laura Elizabeth

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la degradación de benceno a partir de una solución saturada acuosa, utilizando como catalizador nanopartículas de hierro metálico soportadas en zeolita natural (tipo clinoptilolita). Se llevaron a cabo experiencias en columnas rellenas con dicho catalizador a escala banco. Los resultados obtenidos indican que el sistema propuesto mantiene muy buena capacidad de remoción por largos períodos de tiempo. Adicionalmente, el catalizador no es arrastrado por el flujo circulante, por lo cual se evita la contaminación del medio.

Introducción

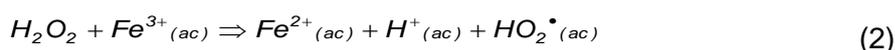
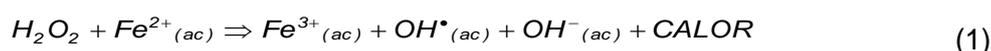
Los efluentes acuosos provenientes de gran variedad de industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas contienen compuestos orgánicos, tales como alcoholes, fenoles, bencenos, aminas, éteres y aromáticos clorados, en distintas combinaciones y concentraciones. Estos son en general tóxicos y peligrosos tanto para su descarga directa al medio ambiente como para su almacenamiento. Por tal motivo es fundamental contar con algún tratamiento químico que transforme los contaminantes en compuestos inocuos, tanto para la salud humana como para el medio ambiente.

Los procesos de oxidación avanzada, como el de Fenton, representan una alternativa para lograr este objetivo. En la forma habitual de dicho proceso, el efluente contaminado con hidrocarburos es tratado con peróxido de hidrógeno e ión ferroso, a presión atmosférica y temperatura entre 20°C y 40°C. De esta manera, controlando las condiciones de acidez del sistema, puede alcanzarse una significativa degradación del contaminante orgánico. La oxidación parcial lograda contribuye a la disminución de la toxicidad del efluente, y si la oxidación del contaminante orgánico es total, puede realizarse la descarga segura del mismo sin tratamiento posterior, lo cuál, en principio, hace del método una alternativa muy conveniente considerando sus costos.

Si bien el reactivo de Fenton oxida una extensa variedad de compuestos orgánicos, es sabido que no reacciona con igual agresividad en todos los casos (Bigda, R. 1995), (Nesheiwat, F. et. al 2000). Dentro de las condiciones de trabajo, tiene gran importancia el nivel de acidez, que debe mantenerse entre los valores de 2 y 4, ya que de lo contrario se produciría la precipitación del catalizador. La temperatura también juega un rol importante en el desarrollo de la reacción química de este proceso, ya que existe un rango óptimo para el cual el tiempo necesario para lograr una degradación determinada es mínimo. Es importante remarcar que la temperatura no debe superar los 50 °C, ya que a valores más elevados está favorecida la descomposición del peróxido de hidrógeno.

El estudio de este proceso de oxidación avanzada es adaptable a la composición de cada lote de residuo a degradar, y en la actualidad los esfuerzos están orientados a encontrar un diseño que pueda aplicarse a las necesidades de diferentes efluentes (*intensificación*) (Phillips, C. y col. 1999).

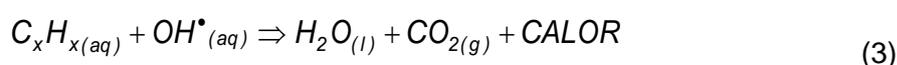
La reacción de Fenton se define como la generación catalítica de radicales hidroxilos (OH^\bullet) a partir de la reacción en cadena del ión ferroso (Fe^{2+}) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en medio ácido, aunque también la reacción puede ser iniciada en presencia de ión férrico, según la Ec.(1):



La ecuación (2) representa la regeneración del catalizador ión ferroso.

De ambos radicales formados (OH^\bullet y HO_2^\bullet) en las Ec. (1) y (2), el más reactivo es el primero. Estos mismos radicales oxidan gran variedad de compuestos orgánicos y en muchos casos llegan a la máxima oxidación del compuesto, convirtiendo a los mismos en CO_2 y H_2O .

El radical hidroxilo es *no selectivo* y reacciona según el siguiente mecanismo general:



Donde C_xH_x en la Ec.(3) es una molécula genérica de un compuesto orgánico contaminante.

Para la mayoría de las aplicaciones es indistinto si se usa una sal ferrosa o férrica como catalizador de la reacción, aunque en algunos estudios se sugiere el uso de sales ferrosas. De esta manera se promueve una oxidación más rápida que con las férricas, ya que la eficiencia y la velocidad inicial de oxidación son mayores cuando se parte de Fe^{2+} .

Con el objeto de ampliar el campo de aplicación relacionado con esta metodología se comenzaron a utilizar catalizadores en fase sólida, particularmente, nanopartículas de *Fe* metálico (Bergendahl J. y col. 2004). En este trabajo se sintetizan nanopartículas de *Fe* metálico soportadas en un medio poroso inerte y se las emplea en el armado de columnas rellenas, para el diseño de experiencias en procesos continuos a escala banco. Como material poroso, se consideró a las zeolitas naturales, por ser de uso corriente en la industria, como adsorbentes, intercambiadores iónicos, y tamices moleculares, además de su bajo costo. Dentro del gran número de variedades naturales que este mineral presenta, la clinoptilolita merece la mayor atención, por presentar amplia distribución en la naturaleza, y gran abundancia en el territorio nacional.

Objetivos

El presente trabajo tiene por objetivo mostrar las etapas de preparación del catalizador de nanopartículas de hierro soportadas en clinoptilolita, y presentar los resultados obtenidos en procesos continuos de degradación, llevados a cabo en columnas rellenas con este catalizador.

Se seleccionó al benceno como contaminante orgánico representativo, por tratarse de un compuesto habitualmente asociado con la actividad petroquímica y por ser de difícil degradación y elevada estabilidad en aguas naturales.

Metodología

Obtención del catalizador.

Nanopartículas de hierro metálico soportadas en zeolita natural.

La zeolita natural (provista por Diatec SRL) fue molida y tamizada con mallas Zonytest N°35 y N°50. Una vez lavada con agua destilada, se armó una columna donde se hizo recircular una solución de sulfato ferroso 0,14 M en contracorriente con un caudal de 1 ml/mim durante 24 hs. Luego de cargar la zeolita con ión ferroso, se descargó el catalizador y se lavó varias veces para eliminar los iones excedentes y otras impurezas. De allí, se colocó el material cargado en un balón de tres vías para realizar la reducción de los iones ferroso con agitación mecánica y bajo atmósfera inerte de nitrógeno (Fig.1). La reducción se llevó a cabo dosificando, una solución basificada de borohidruro de sodio 0,5 M durante 70 min. aproximadamente.



Figura 1: Fotografía del Rack con el montaje experimental para la reducción.

Armado de la columna para degradación del contaminante.

Se utilizaron columnas de vidrio de 200 mm de longitud y 20 mm de diámetro interno. El soporte natural cargado con el catalizador es colocado en una columna con agua destilada para evitar canalizaciones (Fig.2). A través de una bomba peristáltica Longer Pump se dosificó 0,5 ml/min. de solución formada por 250 cm³ de solución 22.5 mM de benceno en agua junto con 12,5 cm³ de peróxido de hidrógeno 30% m/m y solución reguladora ácido acético/ acetato de sodio para asegurar condiciones óptimas de acidez. A la salida de la columna se colocó un separador de gases para confirmar la producción de dióxido de carbono como producto de degradación, por burbujeo en una solución de hidróxido de calcio (ver Fig.2). Se tomaron muestras del eluido de la columna a intervalos de tiempo regulares. Estas se contactaron con n-hexano para su posterior medición en un espectrofotómetro UV-Visible. Se hicieron determinaciones cualitativas y colorimétricas en el eluido para determinar la presencia de iones Fe.

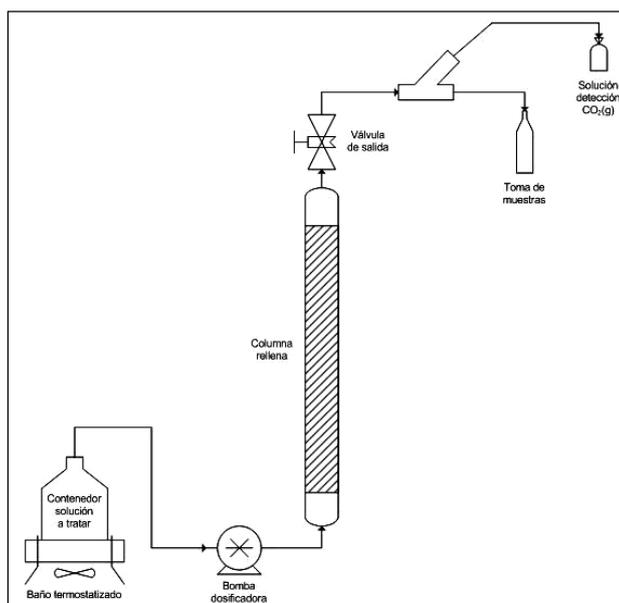


Figura 2: Esquema del montaje para el proceso de degradación.

Caracterización del sistema.

Se analizó estructuralmente la zeolita empleada mediante difracción de rayos X (DRX) en un equipo Siemens con radiación de Cu, un paso de 0,02 grad/min y entre 2theta de 5° y 45°. Se empleó microscopía de barrido SEM para las muestras. Las medidas colorimétricas de benceno se realizaron en un equipo Shimadzu UV-visible 2401 PC previa curva de calibración del sistema. La Tabla 1 muestra la notación de las muestras.

Tabla 1: denominación de las muestras analizadas.

Denominación de la muestra	Descripción de la muestra
NZ	Zeolita natural
NZ-Fe	Zeolita natural embebida en solución de Fe^{2+} reducido con borohidruro

Resultados y Discusión

Los difractogramas de ambas muestras se presentan en la Fig.3.

El análisis de los mismos permite indexar los picos observados con los correspondientes a la clinoptilolite (N°: 01-080-0464, K.Koyama and Y.Takeuchi, Z.Kristallogr. 145 216-239 (1977)).

Es interesante remarcar que la carga con ión ferroso y posterior reducción no modifica notoriamente la estructura cristalina de la zeolita, lo cual es un dato interesante para analizar la capacidad de remoción del material. La presencia de Fe(0) no se evidencia en los perfiles de difracción probablemente por el tamaño de las nanopartículas y la baja proporción del mismo dentro de la zeolita. Sí es evidente el color negro en el material tratado (NZ-Fe).

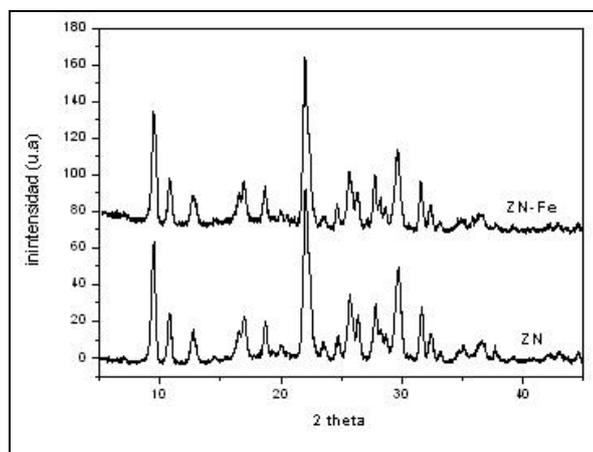


Figura 3 DRX de la zeolita original (NZ) y cargada con Fe (NZ-Fe).

La Figura 4 muestra la morfología de las muestras. Se observan los cristales característicos de la clinoptilolita con gran homogeneidad en su estructura.

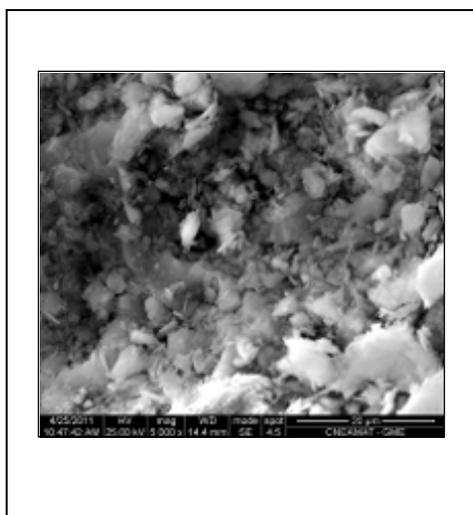


Figura 4 a) SEM micrografía de los cristales de NZ.

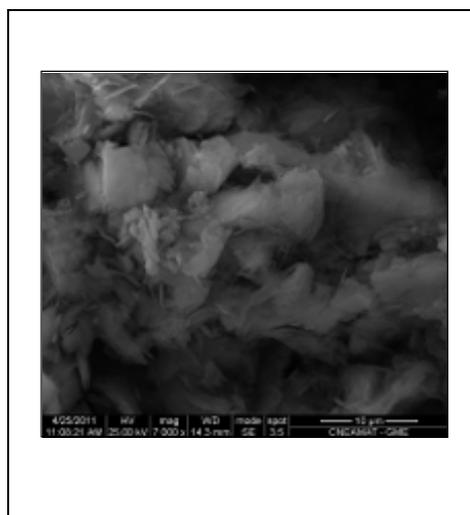


Figura 4 b) SEM micrografía de los cristales de NZ-Fe.

Es ampliamente conocido que las zeolitas en general funcionan como tamices moleculares y algunos trabajos de experiencias en batch reportan que ciertas zeolitas sintéticas del tipo X, han sido empleadas para la remoción de hidrocarburos previa modificación mediante surfactantes (González Ramírez, 2003). Para estos materiales se reporta una remoción de soluciones diluidas de benceno (30mg/L) de un 30% a las 5 horas de contacto. Por tal motivo en el presente trabajo se decidió explorar la capacidad de adsorción de la clinoptilolita considerando que nuestros valores posiblemente estarían incrementados ya sea por el diseño de proceso continuo como por tratarse de soluciones acuosas saturadas de benceno (1,75 g/L).

Se diagramaron dos experiencias: (a) Análisis de adsorción de benceno por NZ durante 480 minutos (b) Análisis de remoción de benceno por NZ-Fe en tiempos similares y en condiciones experimentales equivalentes.

De experiencias anteriores se determinó que para los parámetros de diseño de la columna elegidos y el caudal fijado, el tiempo de residencia del benceno en la columna fue de 60 min. Por tal motivo, en el grafico el tiempo inicial corresponde a la primera toma de muestra.

La Fig. 5 muestra los perfiles correspondientes a ambas experiencias.

a. Como era de esperar se evidencia una adsorción de benceno en NZ sin formación de gases durante el proceso. Éste tiene lugar dado las características estructurales de la variedad clinoptilolita. Si bien la adsorción es sostenida en 50% durante aproximadamente 5 horas, se observa que a partir de allí disminuye esta capacidad de retención (curva NZ).

b. El frente de reacción está acompañado por la producción de microburbujas en el interior de la columna, las cuales al ser colectadas enturbian la solución de hidróxido de calcio. Se observa que alrededor de los 120 min. el sistema alcanza el estado estacionario y durante 8 horas de pasaje continuo de la solución con el contaminante, se logra una degradación sostenida superior al 70% (curva NZ-Fe), sin pérdida de ión ferroso en el eluido.

Es importante remarcar que la meseta observada en el período de tiempo analizado indica que la capacidad de remoción del sistema se mantuvo constante.

No se detectó la presencia de Fe^{2+}/Fe^{3+} en el eluído a lo largo de la experiencia.

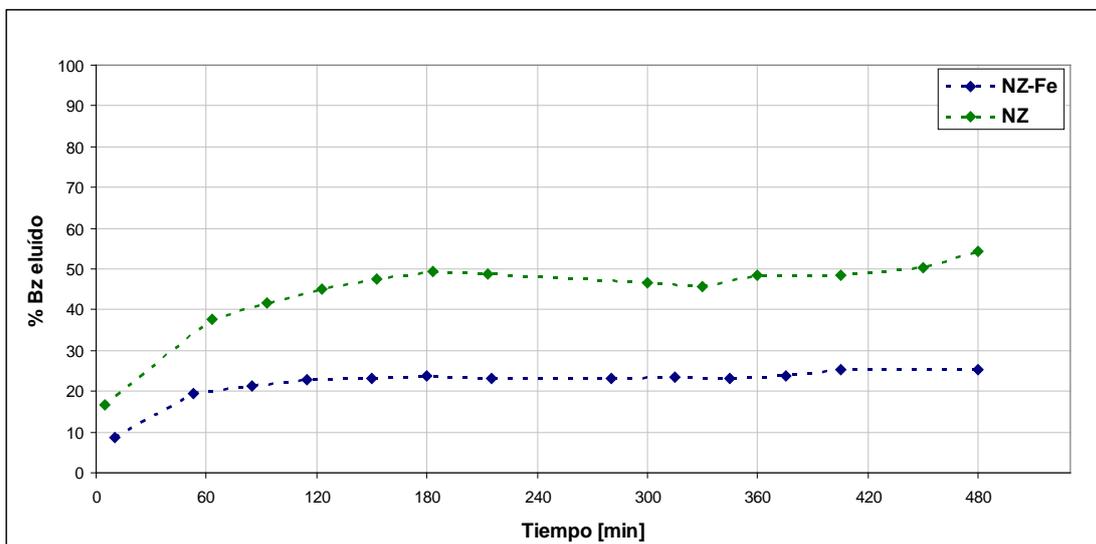


Figura 5: Curvas de benceno remanente en el eluído.

Conclusiones

Si bien se evidencia durante cierto tiempo una adsorción parcial del benceno por la zeolita natural (NZ) bajo nuestras condiciones experimentales, no se recomienda el empleo de NZ como removedor de benceno en aplicaciones continuas.

El método propuesto ofrece las siguientes ventajas:

El sistema zeolita-catalizador (NZ-Fe) muestra muy buena estabilidad en el tiempo y mantiene muy buena capacidad de remoción por largos períodos.

El catalizador no es arrastrado por el flujo circulante, por lo cual se evita la contaminación del medio.

Requiere bajas cantidades de catalizador para ser efectivo. Este catalizador puede ser parcialmente regenerado al final del proceso por reducción con nueva solución de borohidruro.

7. Bibliografía

Bergendahl J., Thies T. (2004) Fenton's oxidation of MTBE with Zero-valent iron. Water Reserch 38, p.327.

Bessone, M., Ruiz, M.S., Russo, A., Socolovsky L., Jacobo, S., (2010) Estudio de las vermiculitas para la remoción de benceno en acuíferos. XXVIII Congreso argentino de Química. IV Workshop de Química Medicinal.

Bigda, R.J., (1998) Consider Fenton's Chemistry of wastewater Treatment, Chemical Engineering Progress, Vol. 91, N°12, 62.

González Ramírez, V. (2003) Tesis: Acondicionamiento de zeolita X (faujasita) con surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) para adsorción de compuestos orgánicos. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química.

Kong, S.-H., Watts, R.J., Choi, J.-H., (1998) Treatment of petroleum- contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide, *Chemosphere* 37, 1973-1482.

Kwan, W.P., Voelker, B.M., (2002) Descomposición de hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite, *Environ. Sci. Technol.* 36, 1467-1476.

Liu, H., Li, X.Z., Leng, Y.J., Wang, C., (2007) Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution.. *Water Res.* 41, 1161-1167.

Nesheiwat, F. J. y A. G. Swanson, (2000) Clean contaminated sites using Fenton's reagent, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 96, N°4, 61.

Ravikumar J.X., Gurol, M.D., 1994. Chemical oxidation of chlorinated organic by hydrogen peroxide in the presence of sand, *Environ.Sci. Technol.* 26,944-951.

Sun, Y., Pignatello, J.J., (1992) Chemical Treatment of pesticide waste. Evolution of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH, *J. Agr.Food Chem.* 40,322-327.

Teel, A.L., Warberg, C.R., Atkinson, D.A., Watts, R.J., (2001) Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalyst for the treatment of trichloroethylene, *Water Res.* 35,977-984.

Teel, A.L., Watts, R.J., (2002) Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.*, B94 179-189.

Vance, D.B., (2005) Nanoscale iron colloids: The maturation of the technology for field scale applications. *Pollut. Eng*, 37, 16-18.

Walling, C., (1977) "Fenton's reagent revisited", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 8 N°5, 125.

*Universidad de Buenos Aires-INTECIN. Facultad de Ingeniería. División Química de Materiales Magnéticos de Aplicación a la Ingeniería (DiQuiMMAI).
Av. Paseo Colón 850. (1063) CABA. - Argentina. arusso@fi.uba.ar*

Metodología de Alta Sensibilidad para Diagnóstico de Infartos

Pablo Daniel Cruces y
Pedro David Arini

Resumen

Cada año más del 30% de las defunciones son consecuencia de enfermedades cardiovasculares, representando la mayor causa de muerte en Argentina. De todas las patologías, la más común resulta ser el síndrome coronario agudo – daño, isquemia, infarto. Los métodos actuales de diagnóstico combinan estudios enzimáticos, efectivos sólo pocas horas luego del surgimiento de síntomas, e índices electrocardiográficos de baja sensibilidad. Las limitaciones presentes reducen la efectividad en la detección rápida impidiendo eventualmente un tratamiento temprano. En nuestra investigación se ha desarrollado un modelo matemático novedoso que cuantifica la velocidad angular del vector eléctrico cardíaco mediante el procesamiento digital del vectorcardiograma en el cuerpo de los cuaterniones. Dicha velocidad está directamente relacionada a los caminos de conducción eléctrica del miocardio y su combinación con las velocidades lineales clásicas ha permitido el hallazgo de índices de muy alta sensibilidad y especificidad para el diagnóstico de infartos. La eficiencia y robustez del método permiten su simple aplicación a registradores Holter capaces de ser adquiridos por hospitales de bajos recursos. Esto generaría posibilidades de costo reducido para detectar tempranamente enfermedades cardíacas. Además, sería útil en el seguimiento de pacientes a largo plazo, mejorando significativamente los métodos preventivos locales.

Palabras clave: VCG, Velocidad del vector cardíaco, síndrome coronario agudo, infarto del miocardio.

Problemática y antecedentes

Las enfermedades cardiovasculares (ECV) representan el grupo de patologías no transmisibles que provoca la mayor cantidad de defunciones en Argentina y el mundo (Fig. 1). De todas las ECV, la más común resulta ser el síndrome coronario agudo - daño, isquemia, infarto [12]. En la actualidad, los métodos convencionales de diagnóstico se basan en una combinación de estudios enzimáticos e índices computacionales. Los primeros buscan principalmente incrementos significativos de Troponina en flujo sanguíneo y alcanzan los mejores valores predictivos dentro de las 12 y las 24 horas (ventana enzimática) posteriores al daño en el miocardio. Por otra parte, los índices computacionales se preocupan por hallar alteraciones en la señal del electrocardiograma (ECG) o del vectorcardiograma (VCG) - principalmente desviaciones del segmento ST y presencia de ondas Q. Lamentablemente, ambas metodologías presentan baja especificidad y sensibilidad de detección ya sea porque el paciente se encuentra fuera de la ventana enzimática o porque el ruido de medición, las incertidumbres de cómputo u otras patologías condicionan las señales de ECG y VCG. Esto limita ampliamente la aplicación rápida del tratamiento correcto [8,9,16]. Métodos de mayor complejidad suelen involucrar equipamiento cuyo costo sólo es alcanzable por una minoría reducida de hospitales.

Las alteraciones patológicas que se producen desde la hipoxia hasta la fibrosis post-infarto inducen incrementos en la resistencia axial entre miocitos cercanos que provocan la reducción de la velocidad de conducción eléctrica [10]. Este efecto se traduce en desvíos y reducciones de amplitud del vector eléctrico cardíaco que a la vez pueden ser registrados con el VCG.

Recientemente, hemos mostrado la utilidad del estudio de la velocidad de movimiento de la punta del vector cardíaco [5]. Particularmente, el agregado de la velocidad angular a una combinación de parámetros independientes alcanza los valores más altos de eficiencia en la detección de infartos en diferentes localizaciones. Asimismo, como mostramos en este trabajo, el estudio de las velocidades permite tanto el diagnóstico rápido (incluso fuera de la ventana enzimática) como también la detección de infartos previos, lo cual resulta de gran importancia en el seguimiento a largo plazo de pacientes cardiacos

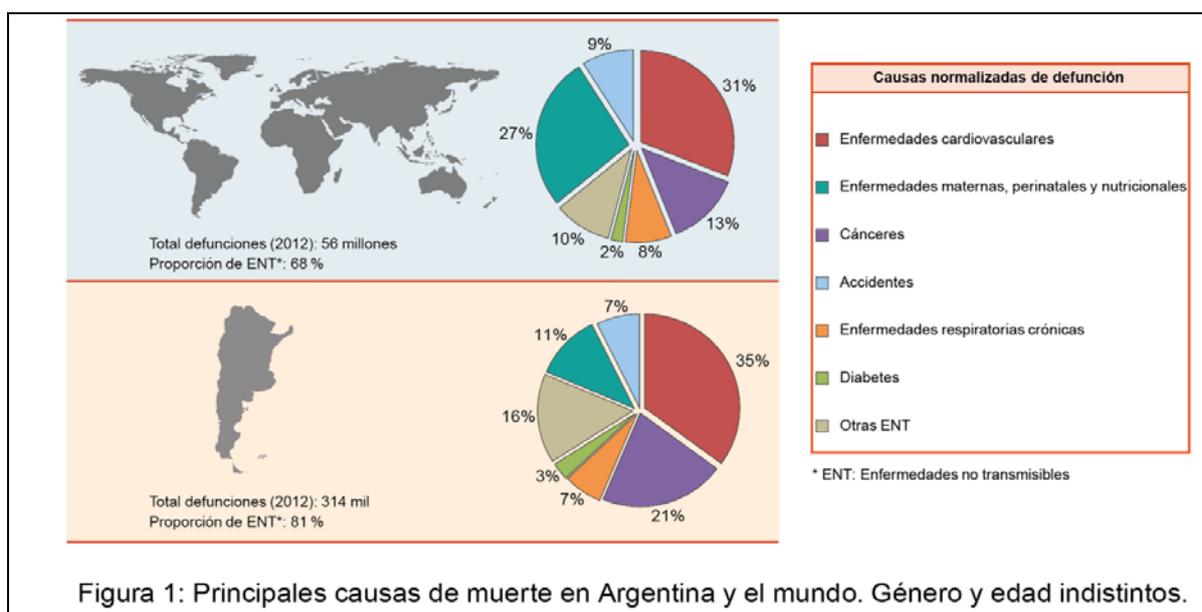


Figura 1: Principales causas de muerte en Argentina y el mundo. Género y edad indistintos.

Materiales y métodos

Población de estudio

El presente trabajo muestra un estudio sobre la base de datos Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) la cual fue adquirida por el Departamento de Cardiología de la Universidad Clínica Benjamín Franklin en Berlín, Alemania. La misma es ofrecida a los usuarios de Physionet de forma pública [4,7]. La base incluye registros de ECG y VCG de 290 sujetos (52 sanos) adquiridos entre 1 día y dos meses posteriores al daño (edad desde 17 hasta 87 años y 28% mujeres). Se constituyen dos grupos patológicos: 93 pacientes infartados con registros tempranos menores a 7 días (INF7) y 46 pacientes con registros tardíos posteriores a los 45 días de la injuria (INF45).

Registros VCG

En la Figura 2 se muestra la disposición habitual de electrodos para el registro del VCG. En las señales características XYZ pueden apreciarse la depolarización ventricular (complejo QRS) y la repolarización ventricular (onda T). Dichas señales pueden conjugarse para construir un bucle tridimensional sobre el cual se desplaza la punta del vector eléctrico cardíaco. La forma de onda característica de las velocidades propias del vector se muestra también en la Figura 2.

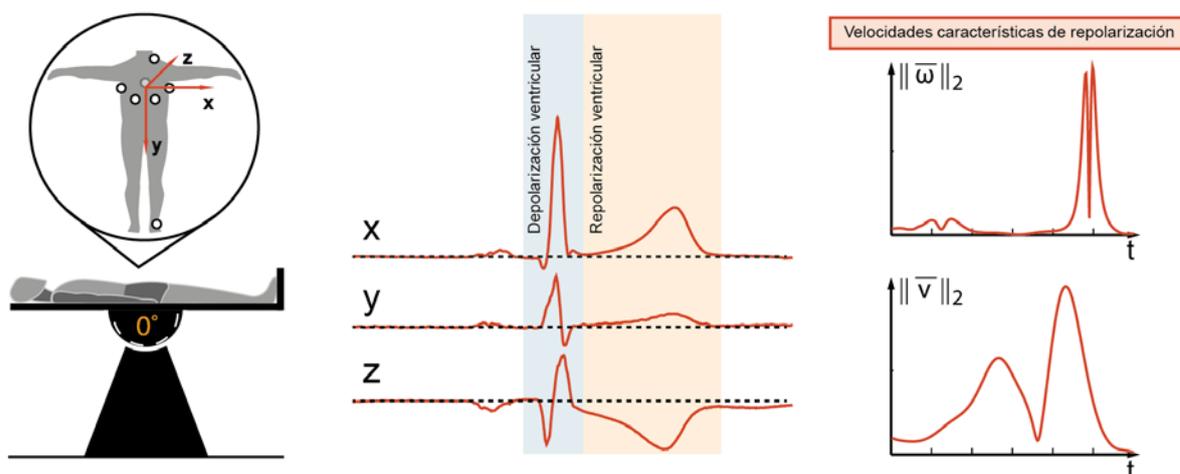


Figura 2: Vectorcardiograma. Posición de electrodos y señales características.

Cuaterniones

Mientras que la velocidad lineal de la punta del vector eléctrico cardíaco puede obtenerse fácilmente por diferenciación de las señales XYZ, la velocidad angular presenta dificultades adicionales. Los métodos convencionales deben ser evitados pues el empleo de funciones trascendentales conduce a una incertidumbre de propagación demasiado elevada [3]. Algunos autores han propuesto solucionar este inconveniente a partir de una aproximación lineal de la expansión en serie de potencias del coseno. Si bien este método funciona adecuadamente en el complejo QRS, también se requiere una velocidad mínima de 2 grados por milisegundo. Asimismo, la determinación de la orientación resulta críticamente afectada en presencia de señales de baja amplitud [15]. Nuestra propuesta consiste en introducir una solución más general obteniendo la velocidad angular en el cuerpo no

conmutativo de los cuaterniones [5]. Esta metodología presenta ventajas significativas en la velocidad de cómputo de rotaciones como así también alta estabilidad y robustez frente al ruido [3].

En la Figura 3, se presenta un ejemplo de construcción de un cuaternión para la rotación de un punto P_1 una cantidad α en la dirección del vector normal \vec{n}_1 del plano formado por $\{\vec{u}_1; \vec{u}_2\}$. \bar{q} representa la conjugación de las tres unidades imaginarias.

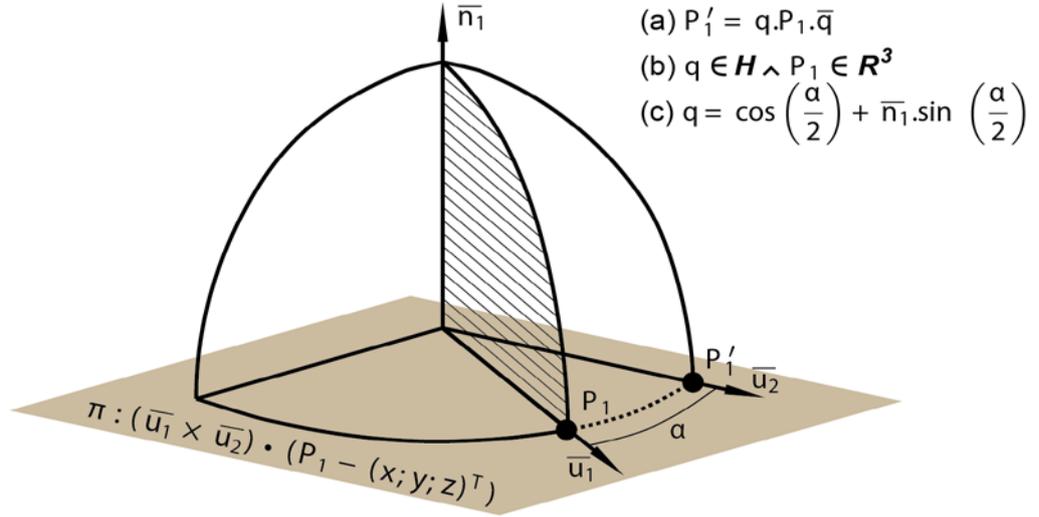


Figura 3: Rotación 3D de un punto P_1 un ángulo α . (a) Producto cuaterniónico compuesto para rotación; (b) q subyace en el espacio cuaterniónico \mathbf{H} mientras que P_1 subyace en el espacio tridimensional; (c) Cada cuaternión posee una parte real asociada a la cantidad de rotación y una parte imaginaria asociada al eje de giro normal al plano π del movimiento.

Para la construcción de los cuaterniones a lo largo de los bucles de depolarización y repolarización ventricular puede hacerse uso de las definiciones de producto escalar y vectorial,

$$P_i \cdot P_{i+1} = \|P_i\|_2 \cdot \|P_{i+1}\|_2 \cdot \cos(\alpha) \quad (1)$$

$$P_i \times P_{i+1} = \|P_i\|_2 \cdot \|P_{i+1}\|_2 \cdot \sin(\alpha) \cdot \vec{n}_1 \quad (2)$$

donde P_i y P_{i+1} representan un par de puntos consecutivos en el espacio XYZ normalizado a la esfera unitaria en la i -ésima muestra. Cada cuaternión tiene entonces una parte escalar asociada a la cantidad angular a rotar y una parte vectorial que representa el vector normal instantáneo.

$$\mathbf{q}_i = (P_i \cdot P_{i+1}; P_i \times P_{i+1}) \quad (3)$$

Finalmente, puede obtenerse la velocidad angular a través de la resolución de la ecuación diferencial de Poisson:

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{1}{2} \cdot \vec{\omega}_i \cdot \mathbf{q}_i^{-1} \quad (4)$$

siendo \mathbf{q}_i^{-1} la inversa del quaternion que se logra a partir del cociente de su conjugado y su norma al cuadrado.

Algoritmo

Para la construcción del índice de velocidad que será de utilidad para la detección de infartos, se deben computar ambas velocidades y elegir parámetros clave con gran significancia estadística.

Primeramente, se aplica a la señal de VCG un filtro Butterworth bidireccional pasa altos de 0,5Hz para corregir la línea de base afectada por la respiración que acerca y aleja los electrodos del pecho constantemente. Luego, se seleccionan dos ventanas, una centrada en el complejo QRS y otra en la onda T, con el fin de separar las señales de depolarización de la de repolarización. Se aplican respectivamente filtros pasa bajos de 45Hz y 20Hz. Las ubicaciones de las ondas se detectan con un método basado en transformada Wavelet [11].

Dado que los daños en el tejido afectan la velocidad de conducción de cada latido [10] y dado que hemos mostrado que dicha alteración se refleja en el VCG [5], se computan sobre un promedio de 10 latidos y para cada ventana las señales de velocidad angular y lineal como se explicó en la sección previa. Entonces, se computan la *norma 1* de las componentes de cada una de las señales y los máximos de la *norma 2* de cada una:

$$\omega_{MAX} = \max(|\vec{\omega}|) = \max(\|\vec{\omega}_i\|_2) \quad , \quad \forall i_{ésima} \text{ muestra} \quad (5)$$

$$\omega_{E\alpha} = \|\omega_\alpha\|_1 = \sum_{\forall i} \omega_{\alpha i} \quad , \quad \forall i_{ésima} \text{ muestra} \quad , \quad \alpha \in \{x, y, z\} \quad (6)$$

$$v_{MAX} = \max(|\vec{v}|) = \max(\|\vec{v}_i\|_2) \quad , \quad \forall i_{ésima} \text{ muestra} \quad (7)$$

$$v_{E\alpha} = \|v_\alpha\|_1 = \sum_{\forall i} v_{\alpha i} \quad , \quad \forall i_{ésima} \text{ muestra} \quad , \quad \alpha \in \{x, y, z\} \quad (8)$$

Índice de velocidad

Partiendo de un estudio estadístico sobre las poblaciones mencionadas en la Sección 2.1, se determinan los parámetros con mayor significancia que diferencien sujetos sanos de pacientes infartados. Mediante un test de Wilcoxon obtenemos los valores de p para cada variable (Ecs. 5 a 8). Posteriormente se seleccionan los parámetros más significativos para construir un discriminante lineal que constituirá el índice de velocidad (ICVV, del inglés index of cardiac vector velocity).

Resultados

En la Figura 4, se muestran los valores en media y SEM de los parámetros de velocidad (Ecs. 5 a 8) tanto para la población sana como para las poblaciones enfermas. Mientras que en la señal de depolarización (complejo QRS) se han encontrado diferencias significativas ($p < 10^{-5}$) sólo en la velocidad lineal máxima, en la señal de repolarización (onda T) se han hallado también diferencias significativas en las velocidades angulares.

Si bien cada uno de estos parámetros presenta de forma independiente altos valores de sensibilidad y especificidad (cerca de 90%), los mismos son niveles equivalentes a los que aparecen en el estado del arte. A fin de lograr una mejora importante se computa el índice de velocidad del vector cardíaco (ICVV) a partir de un discriminador lineal como se mencionó en la Sección 2.5. Las constantes se ajustan simplemente para asegurar órdenes de magnitud semejantes:

$$ICVV = 100 \cdot \omega_{E_y}(T) + 10 \cdot v_{MAX}(T) + 1 \cdot v_{MAX}(QRS) \quad (9)$$

Finalmente, en la Figura 5 se muestran los resultados estadísticos del ICVV (Ec. 9). Si bien el índice muestra mejores resultados para los infartos recientes, ambas poblaciones patológicas alcanzan áreas bajo la curva ROC mayores al 98%. El valor de significancia resultó menor a 10^{-20} .

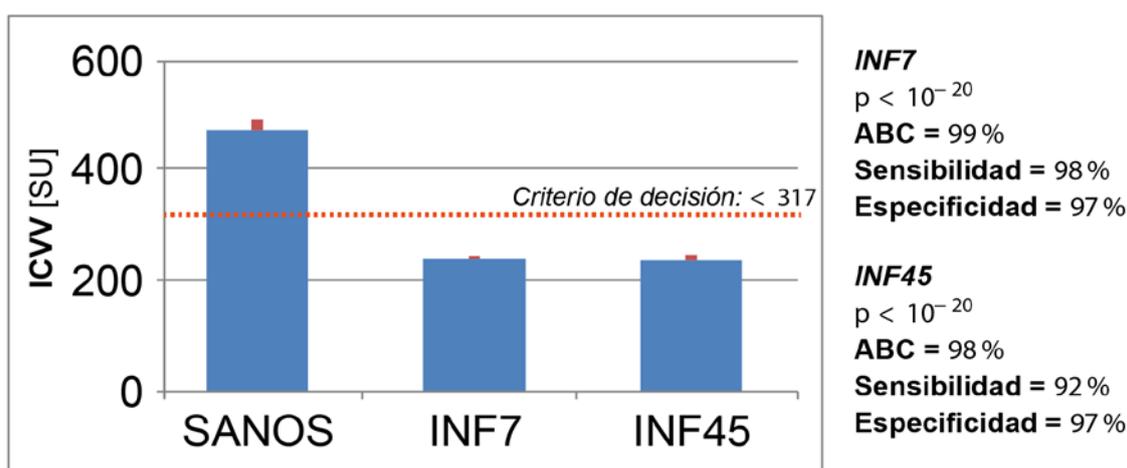


Figura 5: resultados estadísticos del ICVV

Discusión

Hemos presentado un método robusto para la extracción de patrones de velocidad angular. Los parámetros extraídos de dichos patrones pueden ser combinados con los parámetros lineales clásicos para lograr índices con alto rendimiento de detección [5]. Adicionalmente, el cómputo en el cuerpo cuaterniónico provee una robustez frente al ruido, las interferencias y las incertidumbres de medición propagadas por el cálculo [3]. Esto resulta de vital importancia ya que permite embeber el código en registradores portátiles que suelen presentar grandes impurezas en las señales. Adicionalmente, elimina las dificultades presentadas por otros métodos en cuanto al cómputo en señales de baja amplitud y altas velocidades [15,14]. Los niveles de sensibilidad y especificidad alcanzados (Fig. 5) muestran una ventaja importante que puede ser aprovechada por hospitales de bajos recursos al favorecer el diagnóstico temprano reduciendo el costo de equipamientos de avanzada.

Por otra parte, algunos autores han señalado que en los seguimientos a largo plazo, las alteraciones pos-infarto en el ECG tienden a restablecerse al nivel isoelectrico normal como parte de un proceso de remodelado eléctrico [13,2,6,1]. Este fenómeno reduce la

sensibilidad de detección de infartos previos. Dados los resultados observados en las Figuras 4 y 5, el ICVV y los parámetros de velocidad presentan entonces una utilidad adicional: La detección de infartos antiguos que pudieran ser desconocidos por el paciente y su consecuente influencia en el diagnóstico de riesgo de surgimiento de arritmias ventriculares malignas.

Conclusión

El innovador estudio de la velocidad angular del vector eléctrico cardíaco a través del cómputo en el cuerpo de los cuaterniones otorga ventajas significativas en el diagnóstico temprano y seguimiento a largo plazo de pacientes infartados. Asimismo, la robustez y la alta eficiencia del método muestran un resultado prometedor en la aplicación a registradores portátiles de bajo costo representando una oportunidad para los hospitales locales de bajos recursos.

Agradecimientos

Al CONICET, en el marco del proyecto PIP #538, Argentina. A la Secretaría de Investigación y Doctorado, Facultad de Ingeniería, UBA, por la dedicación y el compromiso en el desarrollo del primer ciclo de los Seminarios de Vinculación y Transferencia. Al Diseñador Gráfico Maehama, J. A. por sus enseñanzas y consejos en el desarrollo de las gráficas de mis presentaciones.

Referencias

- [1] P. Arini and E. Valverde. Beat-to-beat electrocardiographic analysis of ventricular repolarization variability in patients after myocardial infarction. *J Electrocardiol*, 49:206–213, 2016.
- [2] F. Asch, C. Shah S, Rattin, S. Swaminathan, A. Fuisz, and L. J. Lack of sensitivity of the electrocardiogram for detection of old myocardial infarction: A cardiac magnetic resonance imaging study. *Am Heart J*, 152(4):742–748, 2006.
- [3] B. Barsky, editor. *Rethinking Quaternions. Theory and Computation*. Morgan & Claypool, California, 2010.
- [4] R. Boussejot, D. Kreiseler, and A. Schnabel. Nutzung der ekg-signaldatenbank cardiodat der ptb über das internet. *Biomedizinische Technik*, 1(317), 1995.
- [5] P. Cruces and P. Arini. A novel method for cardiac vector velocity measurement: Evaluation in myocardial infarction. *Biomed Signal Proc and Control*, 28:58–62, 2016.
- [6] M. Cutler, D. Jeyaraj, and D. Rosenbaum. Cardiac electrical remodeling in health and disease. *Trends Pharmacol Sci*, 32(3):174–180, 2011.
- [7] A. Goldberger, L. Amaral, L. Glass, J. Hausdorff, P. Ivanov, R. Mark, J. Mietus, G. Moody, C.-K. Peng, and H. Stanley. Physiobank, Physiokit, and Physionet: Components of a new research resource for complex physiologic signals. *Circulation*, 101(23):e215–e220, 2000.
- [8] N. Herring and D. Paterson. ECG diagnosis of acute ischaemia and infarction: Past, present and future. *Q J Med*, 99:219–230, 2006.
- [9] J. Hoekstra, B. O'Neill, Y. Pride, C. Lefebvre, D. Diercks, W. Peacock, G. Fermann, C. Gibson, D. Pinto, J. Giglio, A. Chandra, C. Cairns, M. Konstam, J. Massaro, and M. Krucoff. Acute detection

of ST-elevation myocardial infarction missed on standard 12-lead ECG with a novel 80-lead real-time digital body surface map: Primary results from the multicenter OCCULT MI trial. *Ann Emerg Med*, 54(6):780–788, 2009.

[10] P. Macfarlane, A. Van Oosterom, O. Pahlm, P. Kligfield, M. Janse, and J. Camm, editors. *Comprehensive Electrocardiology*, volume 3, chapter 23, pages 1108–1112. Springer, 2011.

[11] J. Mendieta. Algoritmo para el delineado de señales electrocardiográficas en un modelo animal empleando técnicas avanzadas de procesamiento de señales. *Electrical Engineering Thesis*, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, Argentina, 2012.

[12] W. H. Organization. Noncommunicable diseases country profiles. www.who.int, 2014.

[13] J. Pinto and P. Boyden. Electrical remodeling in ischemia and infarction. *Cardiovasc Res*, 42:284–297, 1999.

[14] D. Romero, J. Martínez, P. Laguna, and E. Pueyo. Ischemia detection from morphological QRS angle changes. *Physiol Meas*, 37:1004–1023, 2016.

[15] V. Starc and T. Schlegel. Change in angular velocity at the end of the QRS loop aids the electrocardiographic detection of acute inferior myocardial infarction. *Computing in Cardiology*, 42:601–604, 2015.

[16] Z. Zhelev, C. Hyde, E. Youngman, M. Rogers, S. Fleming, T. Slade, H. Coelho, T. Jones-Hughes, and V. Nikolaou. Diagnostic accuracy of single baseline measurement of Elecsys Troponin T high-sensitive assay for diagnosis of acute myocardial infarction in emergency department: systematic review and meta-analysis. *B Med J*, 350:1–14, 2015.

Pablo Daniel Cruces^{a,b,*} y Pedro David Arini^{a,b}

^a *Instituto de Ingeniería Biomédica, Facultad de Ingeniería, UBA, Argentina*

^b *Instituto Argentino de Matemática, ‘Alberto P. Calderón’, CONICET, Argentina*

* *Correspondencia a: Paseo Colón 850 - Piso 4 IIBM, CABA (C1063ACV), Argentina.*

Tel.: +54 11 4343 0092 int. 1079. e-mail: pcruces@fi.uba.ar.

Estudio de inestabilidades y efectos de radiación en estructuras M.O.S. con dieléctricos nanométricos de alto K

Sambuco Salomone

Resumen

El presente trabajo presenta un estudio de las inestabilidades eléctricas y los efectos de radiación en estructuras MOS con alúmina (Al_2O_3) como aislante de puerta. Para el estudio de las inestabilidades se utilizó una técnica de capacidad-tensión pulsada que permite explorar los procesos de captura para rangos de tiempo y tensión más amplios que mediante técnicas estándar. En el caso de los efectos de la radiación, las estructuras fueron sometidas a rayos γ , y se estudió la evolución de la característica de capacidad-tensión en tiempo real durante la irradiación.

El objetivo central del trabajo es aportar al conocimiento de los procesos físicos involucrados, lo que en última instancia, permite mejorar las diferentes etapas de fabricación de este tipo de dispositivos pensando en diferentes aplicaciones, como circuitos digitales, memorias no volátiles y sensores de radiación ionizante (dosímetros), entre otras.

Introducción

El aumento en la complejidad de los circuitos electrónicos ha llevado a un aumento en el nivel de integración de los dispositivos, que se traduce en una reducción de las dimensiones de los mismos. En el caso particular de las estructuras metal-óxido-semiconductor (MOS), esta reducción en sus dimensiones ha llevado a los procesos de fabricación a un límite crítico. A medida que el espesor de la capa aislante se reduce por debajo de un valor de aproximadamente 2 nm, los niveles de rendimiento y confiabilidad se ven afectados [1]. Para solucionar dicho problema se ha propuesto utilizar nuevos materiales en reemplazo del SiO_2 como capa aislante en las mencionadas estructuras

MOS. Dichos materiales se caracterizan por poseer una constante dieléctrica κ significativamente mayor a 3.9 del SiO_2 , lo que permite construir dispositivos que mantengan los niveles de capacidad, sin la necesidad de reducir el espesor de la capa aislante, evitando un aumento de las corrientes de túnel.

Entre los materiales estudiados se encuentra la alúmina (Al_2O_3), cuyo alto valor de constante dieléctrica ($\kappa_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sim 9$), permite adecuados niveles de acople capacitivo, mientras que el valor del ancho de la zona prohibida (~ 9 eV) es alto en comparación con otros dieléctricos de alto κ , lo que reduce las corrientes de túnel. Entre las posibles aplicaciones, se ha propuesto su uso como parte del aislante de puerta en sensores químicos [2], como aislante de puerta en dosímetros MOS [3], y como capa de retención de carga en memorias no volátiles, como las memorias Flash basadas en estructuras de puerta flotante (FG, floating-gate) [4]-[5], o las memorias de captura de carga [6]-[8].

Ha sido reportado que la densidad de trampas en Al_2O_3 , como en otros dieléctricos de alto κ , es algunos órdenes de magnitud mayor que en SiO_2 . Ante la aplicación de una tensión positiva, estas trampas pueden cargarse con electrones provenientes del sustrato semiconductor de silicio a través de transiciones de túnel, cuyo efecto más directo es la presencia de un fenómeno de histéresis en las características de capacidad-tensión (C-V) y corriente-tensión (I-V) de las estructuras. El estudio de los procesos físicos asociados con la captura de carga en la Al_2O_3 puede ayudar en el diseño de las condiciones de proceso llevando a una mejora en el rendimiento y la confiabilidad de los dispositivos que utilicen este material como capa aislante.

En un estudio previo [9], hemos mostrado, mediante una técnica estándar, la presencia de dos tipos de trampas dentro de la Al_2O_3 . Debido a que dichas mediciones fueron llevadas a cabo para tensiones demasiado bajas y sólo producen resultados para tiempos superiores al segundo, los rangos espacial y energético que pueden estudiarse son muy limitados. En este trabajo, nos proponemos ampliar el estudio de los procesos de captura y liberación de carga dentro de la Al_2O_3 y estudiar las dependencias con la tensión aplicada y el tiempo para rangos mayores mediante una técnica de medición de curvas C-V pulsadas.

Además, resulta de interés el estudio de la respuesta que estos nuevos materiales presentan frente a la radiación. Cuando una estructura MOS es sometida a radiación ionizante, se generan pares electrón-hueco dentro del óxido de puerta. Debido a que los electrones poseen una movilidad varios órdenes de magnitud mayor a la de los huecos, éstos son barridos fuera del óxido en tiempos del orden del picosegundo. Los huecos generados, en cambio, inician un transporte lento, de carácter dispersivo, guiados por el campo eléctrico, durante el cual una fracción de los mismos queda capturada en trampas dentro del material, lo que provoca un desplazamiento hacia tensiones negativas de las características C-V e I-V del dispositivo.

El estudio de los efectos de la radiación en dieléctricos de alto κ permite evaluar su posible utilización en ambientes con dosis elevadas (aplicaciones espaciales), o bien como un medio para sensor radiación (industria nuclear, radioterapia, dosimetría personal).

En el caso de la Al_2O_3 , se han llevado a cabo pocos estudios acerca de los efectos de la radiación, pudiéndose observar en ellos que los desplazamientos en tensión de las características del dispositivo presentan un máximo para campos eléctricos en el rango 1.0-1.3 MV/cm [10]. Asimismo, se ha observado un aumento en el ruido de baja frecuencia, el cual puede reducirse si el dispositivo irradiado es sometido a un recocido a 200 °C durante 24 horas [11]. En este trabajo, nos proponemos abordar el estudio de los efectos de radiación en Al_2O_3 exponiendo la muestra a una fuente de rayos γ y midiendo en tiempo

real, durante la irradiación, la evolución de la característica C-V, como una manera de cuantificar la captura de carga dentro del dieléctrico.

Fabricación de las muestras

Las muestras estudiadas fueron fabricadas en el Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB). Son capacitores MOS cuyo aislante de puerta consiste en una capa de Al_2O_3 crecida mediante la técnica de deposición de capas atómicas (ALD, *atomic layer deposition*) utilizando el reactor térmico Savannah 200 de Cambridge Nanotech. El proceso ALD fue llevado a cabo a una temperatura de 200 °C y consistió en 95 ciclos usando trimetil-aluminio (TMA) y agua (H_2O) como precursores. El proceso resultó en un espesor de óxido de 11.7 nm, medido por elipsometría.

Inestabilidades eléctricas

El banco de medición correspondiente a la técnica de medición de curvas C-V pulsadas se ilustra en la figura 1. Un generador de pulsos HP 8112 A aplica un pulso de tensión (V_G) sobre la puerta de un capacitor MOS. Los principales parámetros del pulso son los tiempos de subida y bajada, los valores de tensión mínima ($V_{G,\text{mín}}$) y máxima ($V_{G,\text{máx}}$) y el tiempo que la señal permanece en su nivel máximo (t_{ON}).

La tensión variable V_G induce una corriente I_C a través del dispositivo con capacidad C , de acuerdo a la expresión $I_C = C dV_G/dt$. Esta corriente es convertida a una señal de tensión mediante un amplificador operacional a partir del integrado TL084 conectando un resistor R_D entre entrada y salida. La señal de salida resulta entonces $V_{OUT} = -R_D I_C$. Manteniendo una velocidad de barrido constante durante las rampas de subida y bajada, la señal de salida es proporcional al valor de capacidad del dispositivo. Tanto el pulso de entrada, como la señal de salida son adquiridos por un osciloscopio digital GW Instek GDS-2062.

Para la velocidad de barrido se utilizó el valor usual de 10 kV/s [12].

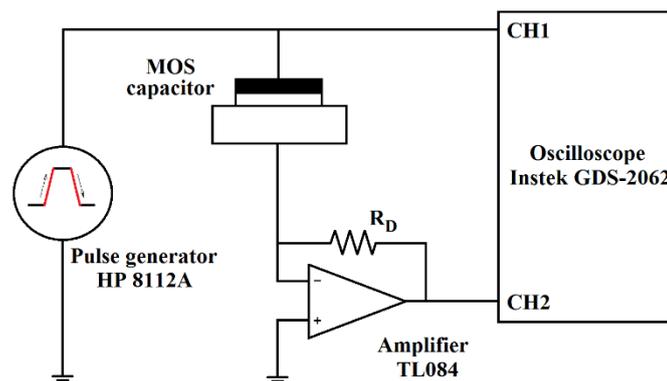


Figura 1. Banco de medición de la técnica de C-V pulsada.

Para obtener información acerca de la dependencia de la captura de carga con la tensión aplicada se llevaron a cabo sucesivas mediciones con $V_{G,\text{mín}} = -2$ V, $t_{ON} = 0$, y variando el valor $V_{G,\text{máx}}$ desde 1.6 V hasta 4 V en pasos de 0.2 V. Los resultados se ilustran en la figura 2a. Como puede observarse, a medida que aumenta $V_{G,\text{máx}}$, la curva adquirida durante la rampa de bajada se desplaza hacia tensiones positivas, lo que implica un aumento del valor de histéresis y por ende, una mayor cantidad de electrones capturados en las trampas. En la figura 2b se muestra el valor obtenido durante las rampas de bajada

para la tensión V_C correspondiente a una capacidad de 110 pF en función de $V_{G,máx}$, resultando una dependencia lineal con la tensión aplicada.

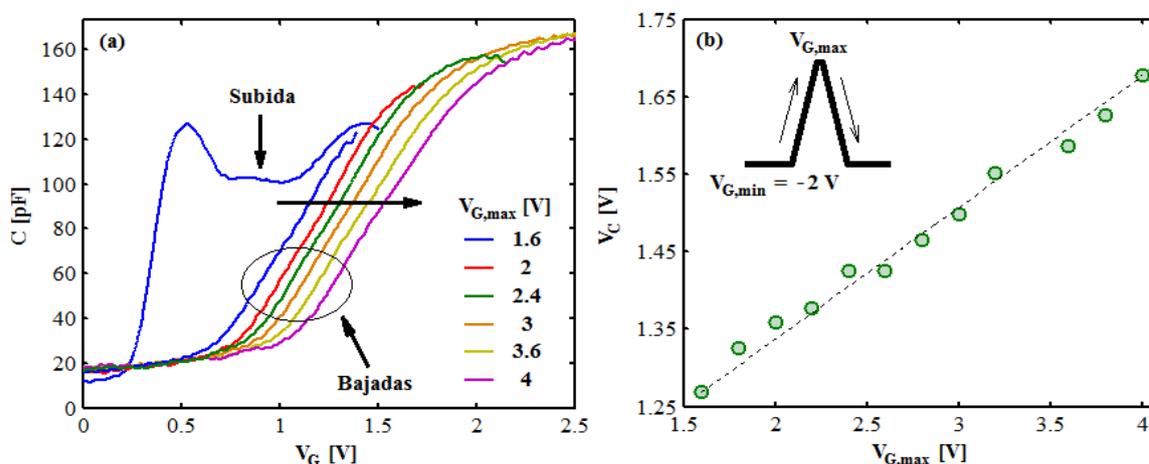


Figura 2. (a) Mediciones C-V pulsadas con $V_{G,min} = -2$ V, $t_{ON} = 0$, y $V_{G,máx}$ variando entre 1.6 V y 4 V; (b) Dependencia de V_C con $V_{G,máx}$.

Con respecto a la dependencia temporal del proceso de captura, se llevaron a cabo mediciones sucesivas con $V_{G,min} = -2$ V, $V_{G,máx} = 3$ V y t_{ON} variando entre 0 y 500 ms. Los resultados obtenidos se ilustran en la figura 3a. Como puede verse, a medida que el valor t_{ON} aumenta, las curvas adquiridas durante la rampa de bajada se desplazan hacia la derecha, indicando una mayor captura. El desplazamiento de la tensión V_C muestra una clara dependencia logarítmica con t_{ON} (figura 3b), lo cual es consistente con un frente de túnel avanzando dentro del dieléctrico.

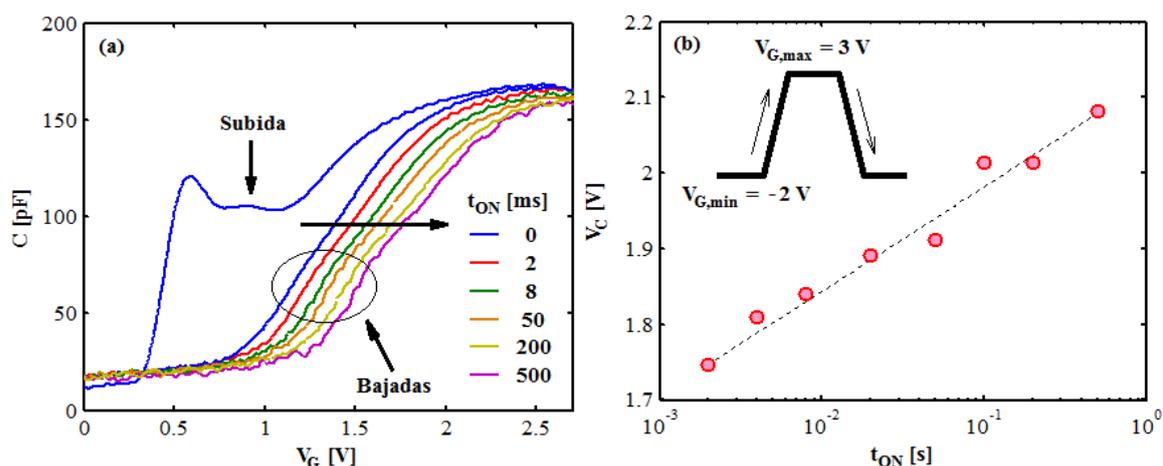


Figura 3. (a) Mediciones C-V pulsadas con $V_{G,min} = -2$ V, $V_{G,máx} = 3$ V, y t_{ON} variando entre 0 y 500 ms; (b) Dependencia de V_C con t_{ON} .

Respuesta frente a radiación

Las irradiaciones fueron llevadas a cabo con una fuente de ^{60}Co (rayos γ) Gammacell 220 en el Centro Atómico Ezeiza, perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). La tasa de dosis fue de 23 ± 2 Gy/hora.

Se llevó a cabo una irradiación hasta una dosis de 7.8 kGy. Durante la misma, la muestra fue polarizada con una tensión constante $V_G = 1$ V. Cada 15 minutos, y durante un tiempo de alrededor de 2 segundos, se midió un ciclo de curvas C-V, utilizando para ello el capacitómetro Boonton Electronics 72BD y un sistema de adquisición de datos Burr-Brown UDAS-1000E. La capacidad fue medida a una frecuencia de 1 MHz, con un nivel de señal de 15 mV RMS. La figura 4 muestra la evolución de V_C con la dosis. Para tiempos cortos ($t < 10^5$ s, equivalente a 600 Gy), se observa un desplazamiento positivo en V_C , que resulta lineal con $\log(t)$, lo cual es consistente con la captura de electrones provenientes del sustrato mediante transiciones de túnel debido a que la muestra se encuentra polarizada con una tensión positiva. Para tiempos mayores ($t > 10^5$ s), el desplazamiento en tensión se vuelve negativo, con una dependencia lineal con la dosis absorbida, consistente con la captura de huecos generados por radiación.

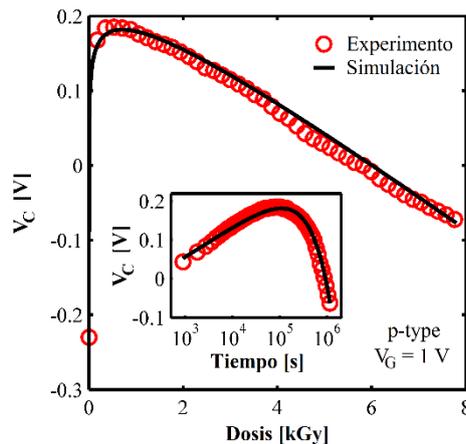


Figura 4. Curvas experimentales (símbolos) y simuladas (líneas) de V_C en función de la dosis absorbida.

Un modelo físico sencillo permite expresar el desplazamiento en tensión debido a la superposición de ambos fenómenos como $\Delta V_C(t) = \alpha \ln(t/\tau) - \beta D(t)$, donde el primer término corresponde a un modelo de frente de túnel que describe la captura de electrones, mientras que el segundo describe la captura de huecos generados por radiación. Los parámetros α y β del modelo, los cuales están relacionados con parámetros físicos de los procesos involucrados, resultan los parámetros de ajuste del modelo. Como puede observarse en la figura, el modelo ajusta adecuadamente los resultados experimentales.

Conclusiones

Se caracterizaron las inestabilidades eléctricas en Al_2O_3 mediante mediciones de capacidad-tensión (C-V) pulsada, especialmente su dependencia con la tensión aplicada y el tiempo.

Se caracterizó la respuesta frente a radiación, observando la superposición de dos fenómenos: captura de huecos generados por radiación y captura de electrones desde el sustrato por efecto túnel. Ambas contribuciones pudieron discriminarse mediante un modelo físico.

Referencias

- [1] E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, C. D'Emic, *Microelectron. Eng.* 59, 341 (2001).

- [2] H.-J. Jang, W.-J. Cho, Appl. Phys. Lett. 99, 043703 (2011).
- [3] E. Yilmaz, I. Dorgan, R. Turan, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 266, 4896-4898 (2008).
- [4] B. Govoreanu, R. Degraeve, J. Van Houdt, M. Jurczak, Int. Electron Devices Meet. 2006, pp. 1-4.
- [5] X.F. Zheng, W.D. Zhang B. Govoreanu, D. Ruiz Aguado, J.F. Zhang, J. Van Houdt, IEEE Trans. Electron Devices 57(1), 288-296 (2010).
- [6] L. Larcher, A. Padovani, L. Vandelli, P. Pavan, Microelectron. Eng. 86, 1168 (2011).
- [7] A. Mauri, C.M. Compagnoni, S. Amoroso, A. Maconi, F. Cattaneo, A. Benvenuti, A.S. Spinelli, A.L. Lacaíta, Int. Electron Devices Meet. 2008, pp. 1-4.
- [8] A. Padovani, L. Larcher, V. Della Marca, P. Pavan, H. Park, G. Bersuker, J. Appl. Phys. 110, 014505 (2011).
- [9] L. Sambuco Salomone, J. Lipovetzky, S.H. Carbonetto, M.A. García Inza, E.G. Redin, F. Campabadal, A. Faigón, J. Appl. Phys. 113, 074501 (2013).
- [10] J.A. Feliz, M.R. Shaneyfelt, D.M. Fleetwood, T.L. Meisenheimer, J.R. Schwank, R.D. Schrimpf, P.E. Dodd, E.P. Gusev, C. D'Emic, IEEE Trans. Nucl. Sci. 50(6), 1910-1918 (2003).
- [11] H.D. Xiong, D.M. Fleetwood, J.A. Felix, E.P. Gusev, C. D'Emic, Appl. Phys. Lett. 83, 5232 (2003).
- [12] G. Puzzilli, B. Govoreanu, F. Irrera, M. Rosmeulen, J. Van Houdt, Microelectron. Rel. 47, 508 (2007).

Ing. Sambuco Salomone, Lucas Ignacio (doctorando); Dr. Faigón, Adrián Néstor (director); Dr. Lipovetzky, José (co-director)
 Laboratorio de Física de Dispositivos – Microelectrónica – Facultad de Ingeniería - UBA
 Lucas Ignacio Sambuco Salomone lucas.iss@gmail.com

Caracterización y control de la Interacción Fluido-Estructura en el flujo Alrededor de dos Cilindros

Federico Castro Hebrero

Resumen

La configuración cilíndrica puede encontrarse tanto aislada como en grupos en diversos equipos y estructuras sometidas tanto a flujos de aire como de agua. En muchas de estas aplicaciones ingenieriles el desprendimiento de vórtices es el responsable de los problemas de las vibraciones y el ruido inducido por la interacción fluido-estructura. En este proyecto se estudia la aplicación de plasmas fríos para el control activo de las vibraciones inducidas por el escurrimiento. Con el desarrollo de esta investigación, se procura avanzar en el conocimiento y control de la interacción fluido-estructura en el caso particular del flujo alrededor de dos cilindros. Este estudio tiene en consideración una geometría simple pero que sin embargo es considerada como prototipo para casos más generales. Este fenómeno aparece en numerosas aplicaciones de la ingeniería y se espera lograr avanzar en desarrollo de tecnologías que permitan paliar los efectos indeseados que ocurren como consecuencia de ella.

Introducción

El escurrimiento alrededor de cilindros circulares ha sido ampliamente estudiado y se ha transformado en uno de los problemas clásicos de la mecánica de fluidos. Existen, en la literatura, una gran variedad de reseñas del flujo alrededor de un cilindro circular aislado (ver por ejemplo: ([1,2])).

Menos estudiados y comprendidos son los cambios que se producen en el flujo alrededor de un solo cilindro cuando uno o más cilindros son ubicados en las cercanías del mismo.

El campo de velocidades asociado al flujo alrededor de múltiples cilindros incluye interacciones complejas entre las capas de corte, las estelas y el desprendimiento de vórtices de cada uno de los cilindros. En la muy completa reseña de *Sumner* ([3]) se podrán encontrar listados más de 130 trabajos sobre el flujo alrededor de dos cilindros “infinitos”, de igual diámetro y sometidos a un flujo transversal estacionario.

En el caso de un cilindro infinitamente rígido, la generación y desprendimiento natural de vórtices genera fuerzas en la dirección paralela y transversal al flujo con características alternadas (Arrastre D y Sustentación L). El Arrastre posee menor amplitud, valor medio positivo y una oscilación que duplica la frecuencia del desprendimiento alternado de vórtices (f_{vs}). La Sustentación posee gran amplitud, valor medio nulo y una oscilación igual a f_{vs} .

Modelo

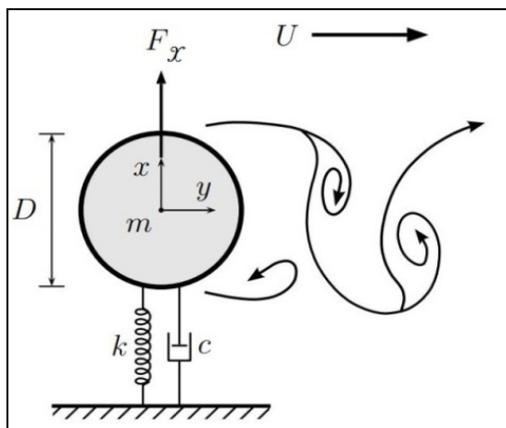


Ilustración 1 - Modelo 2D

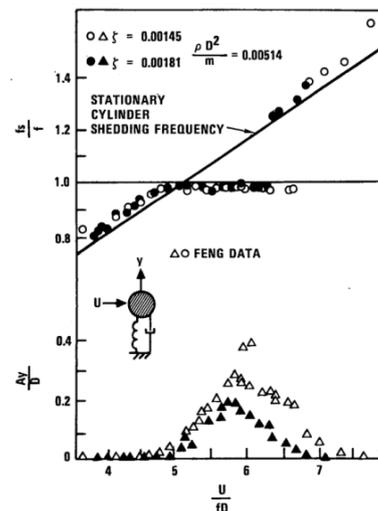


Ilustración 2 - Respuesta y Lock-In

Cuando el cilindro no tiene impedido el movimiento en la dirección transversal al flujo incidente, presenta un comportamiento típico como el mostrado en la *Ilustración 1* - Modelo 2D en donde f_{01} es frecuencia natural lineal del primer modo. La amplitud máxima de oscilación se produce cuando la frecuencia natural del sistema (f_n) se aproxima a la frecuencia de desprendimiento de vórtices para el cilindro fijo (f_{vs}). Se puede observar, a su vez, como la f_{vs} se acopla con la del movimiento amplificado obteniendo la resonancia estructural (*Ilustración 2* - Respuesta y Lock-In).

Montaje experimental

Para el estudio experimental del escurrimiento alrededor de un sólo cilindro rígido se opta por estudiar el comportamiento del cilindro con apoyos que aportan grados de libertad en el sentido transversal en forma independiente (*Ilustración 3* - Esquema del montaje). De esta manera la fuerza excitadora es sólo la componente de Sustentación L . Por otro lado, la frecuencia natural del modo de cabeceo f_{02} es superior al modo lineal f_{01} .

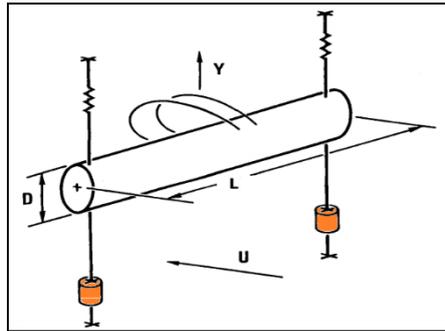


Ilustración 3 - Esquema del montaje

Túnel de viento

Las experiencias se desarrollaron en túnel de viento *Tango* del *Laboratorio de Fluidodinámica de la FIUBA* (*Ilustración 4 - Túnel Tango*). Originalmente era un túnel abierto y desde hace unos años fue cerrado para desarrollar la técnica de Velocimetría por Imágenes de Partículas (PIV).



Ilustración 4 - Túnel Tango

Características:

- Túnel de viento cerrado con ventilador axial
- La sección de prueba es de 18in x 18in y su largo 36in
- El rango de velocidades de trabajo es 0.5 - 6.5 m/s
- El índice de turbulencia es aproximadamente 4%

Soporte exterior

Con el propósito de lograr la sustentación del cilindro se construyó un bastidor externo a ambos lados del túnel. Cada uno de ellos posee un juego de clavijas para regular la posición vertical y horizontal mediante el uso de cuerdas de acero y resortes (*Ilustración 5 - Bastidor exterior*). La función principal de los tensores horizontales es restringir el movimiento en la dirección del flujo y en el sentido axial al cilindro. La posición del cilindro se mide a partir de un sensor de posición inductivo y su señal posteriormente procesada para estudiar amplitud y frecuencias (*Ilustración 6 - Sensor de posición*).

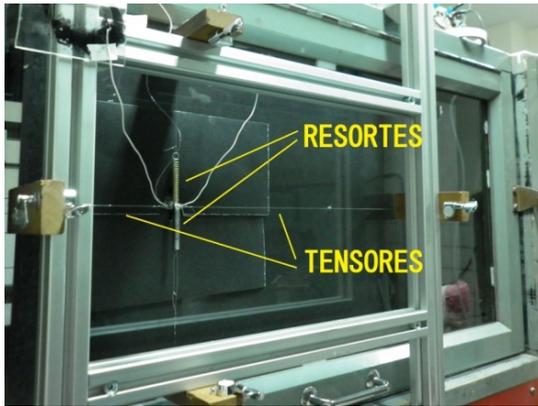


Ilustración 5 - Bastidor exterior



Ilustración 6 - Sensor de posición

Descarga y Actuadores por Plasma

El cilindro posee dos actuadores centrados sobre el 80% de su envergadura, los mismos están ubicados a 90° direccionando el soplido en el sentido del flujo (*Ilustración 7* - Uno de los cilindros empleado).



Ilustración 7 - Uno de los cilindros empleado

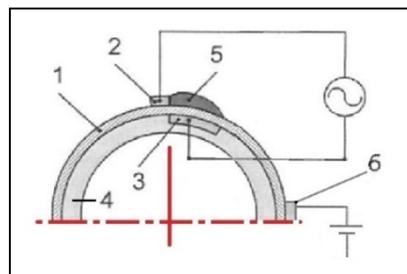


Ilustración 8 - Actuadores

Las características de los actuadores según la *Ilustración 8* - Actuadores son:

1. Dieléctrico (*Kapton*)
2. Electrodo exterior (Al)
3. Electrodo interior (Al)
4. Cilindro de acrílico
5. Plasma generado
6. Electrodo exterior (Al)

La descarga se logra imponiendo una elevada diferencia de potencial y frecuencia. En nuestro caso se trabajó con una intensidad 8-12 kVpp y frecuencia del plasma 1-3 kHz

(*f_{plasma}*). Si bien la frecuencia del plasma es constante, se puede operar la descarga de manera dinámica mediante el encendido y apagado de la misma. Así, el principal parámetro de control será dicha frecuencia (frecuencia del modo burst *f_{bm}* o *f_{exc}*) y la fracción de período que se encuentra encendida del pulsado (*T_{on}-T_{bm}*), como se muestra esquemáticamente en la *Ilustración 9 - Descarga pulsada. Burst Mode*. En nuestro caso se estudia pulsando en el entorno a, múltiplos y divisores de la frecuencia del desprendimiento alternativo de vórtices del cilindro fijo y la natural del sistema (*f_{vs}* y *f_n*).

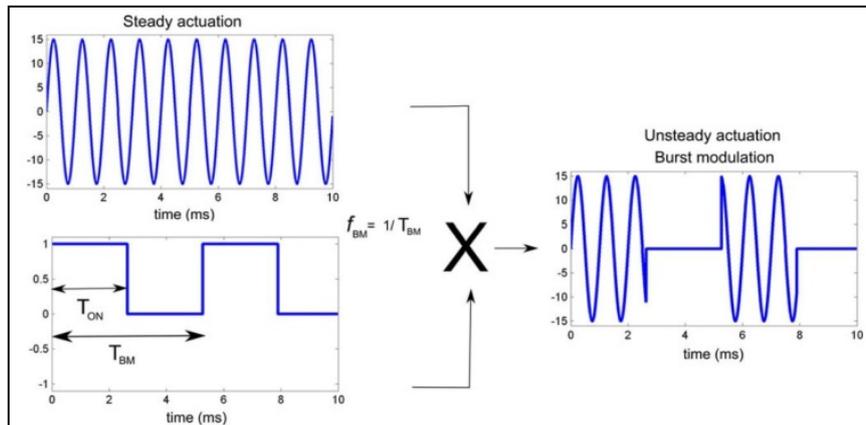


Ilustración 9 - Descarga pulsada. Burst Mode

Junto con estudio de la Sustentación se midió la reducción de Arrastre para el caso del cilindro fijo [4]. De éste trabajo se obtuvieron conclusiones relacionadas con la posibles frecuencias de pulsado.

Resultados

Se estudió el comportamiento del movimiento del cilindro a diferentes velocidades. El rango de velocidad para el que se encontró amplificación del movimiento es el que corresponde a la cercanía entre *f_n* y *f_{vs}*. Relativo a la respuesta de las oscilaciones se analizó la amplitud de la misma como la desviación estándar (*A_{std}*). También se estudió la amplitud promedio (*A_{prom}*) y la amplitud pico a pico máxima del intervalo de tiempo ensayado (*A_{pp}*). Las siguientes figuras muestran las oscilaciones del cilindro y el espectro en frecuencia en el entorno a la amplificación máxima ($U^* = U^\infty / (f_01 D) \sim 5$). En la Ilustración 10 - Resumen de algunas experiencias promediadas se observa el resumen preliminar de varias experiencias empleando el pulsado con *f₀₁* y *f_{vs}*. La amplitud relativa es respecto al *rms* y se observa el *Lock-In* en torno a $U^* \sim 5.2$.

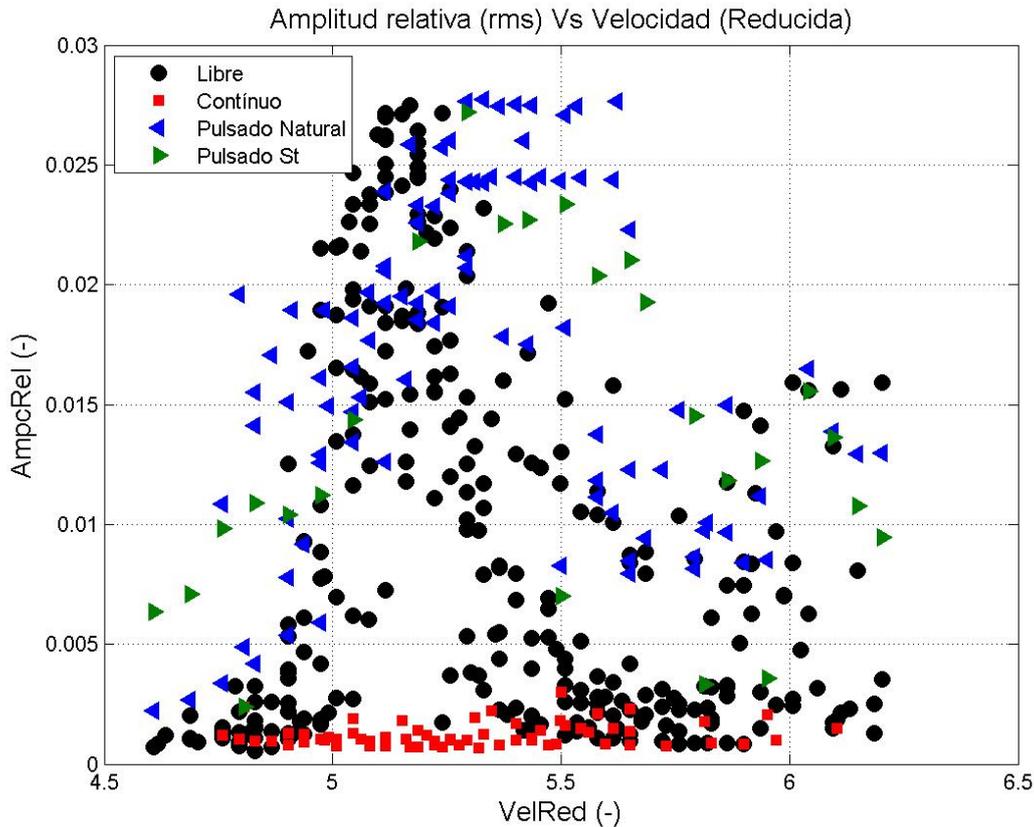


Ilustración 10 - Resumen de algunas experiencias promediadas

Conclusiones preliminares

La respuesta de las oscilaciones del cilindro fue modificada usando los actuadores por plasma:

- Cuando los actuadores operan en modo continuo ($f_{exc} = f_{plasma}$) se observan reducciones en la amplitud.
- Para una actuación no estacionaria $f_{exc} \sim f_{01}$ o f_{vs} se han observado significativos aumentos de las amplitudes. Para el caso previo al *lock-In*, $f_{exc} \sim f_{vs}$ genera la mayor condición de amplificación.
- En todos los casos el cilindro oscila con componentes de frecuencias f_{01} y f_{vs} . Se observa diferencias de componente preponderante en función de la posición relativa al *Lock-In*.

Bibliografía

1. Williamson, C.H.K., 1996. Vortex dynamics in the cylinder wake. Annual Review of Fluid Mechanics 28, 477-539.
2. Zdravkovich, M.M., 1997. Flow around Circular Cylinders, vol. 1: Fundamentals. Oxford University Press, Oxford, UK.
3. Sumner, D., 2010. Two circular cylinders in cross-flow: A review. Journal of Fluids and Structures 26, 849-899.

4. D'Adamo, J., 2017, Circular Cylinder Drag Reduction By Three-Electrode Plasma Symmetric Forcing, J. Fluids Eng, 139(6), 061202 (Apr 20, 2017).

Castro Federico, Sosa Roberto, Artana Guillermo
Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería. Laboratorio de Fluidodinámica. CONICET
fcastroh@fi.uba.ar / fcastroh@yahoo.com.ar

Transporte y dispersión de un soluto en un flujo de dispersiones

Yanina Lucrecia Roht

Introducción

Las formaciones geológicas fracturadas pueden ser encontradas en numerosos sitios en todo el planeta. Se entiende por fractura todo tipo de fisuras, rupturas o fallas generadas en la roca, más allá del evento geológico que les dio origen, orientación y características específicas. Una fractura única está constituida por el espacio vacío delimitado entre dos superficies, generalmente rugosas, éstas tendrán influencia sobre las propiedades del transporte de flujos. Además, podemos encontrar estructuras artificiales de diferentes tamaños con fracturas o conductos hidráulicos de geometrías similares a las de las rocas como, por ejemplo, en ingeniería civil, ingeniería química y microfluídica, entre otros.

El objetivo de este estudio es comprender las leyes que gobiernan el transporte y dispersión de solutos (contaminantes) y/o partículas en un flujo oscilante en medios fracturados (o similares) con diferentes geometrías. Una de las grandes motivaciones por las cuales trabajamos con flujos oscilantes, es estudiar si es posible obtener mezclas similares a las de un flujo que recorre grandes distancias, simplemente oscilando el flujo periódicamente. De esta forma, se introducirán nuevos parámetros de control como la amplitud y el período de la oscilación. Sin embargo, cuando se trabaja a muy bajos números de Reynolds, los flujos son teóricamente reversibles [1-4].

La dispersión hidrodinámica, es decir, el esparcimiento de un trazador transportado por un flujo, resulta de la combinación entre la difusión del soluto y las variaciones espaciales y/o temporales de la velocidad local de su desplazamiento; por lo tanto, será función del tipo de flujo, de la geometría del medio y de las propiedades de los fluidos [5-9]. En el caso de fracturas (con paredes lisas o rugosas), las condiciones básicas que conducen a la mezcla serán: un perfil de velocidad transversal no uniforme entre las paredes y/o con variaciones de velocidad en el plano de la fractura, y un gradiente de

concentración del soluto no nulo. Distintos factores como: la pulsación u oscilación del flujo [10-15], el desorden y las heterogeneidades del medio [16-18], la difusión molecular, la presencia de partículas en suspensión [19-25], las reacciones químicas, etc., podrán contribuir adicionalmente al fenómeno de dispersión.

Comenzaremos estudiando la dispersión hidrodinámica de un trazador pasivo (sin reacción química) en un flujo oscilante de un fluido newtoniano, en una fractura modelo simple: una celda de paredes lisas con una apertura constante. Luego, trabajaremos con una estructura más realista del medio: con presencia de heterogeneidades, a partir de una distribución aleatoria de obstáculos entre las paredes de la celda, induciendo variaciones de la velocidad en el plano de la fractura. Se estudian los efectos de la reversibilidad del desplazamiento sobre el fenómeno, y por otro, se cuantifica la influencia de los parámetros característicos del flujo: el período T y la amplitud A de las oscilaciones, y el tiempo característico de difusión molecular sobre el espesor \square_m en el proceso de mezcla.

Dispositivo experimental La dispersión hidrodinámica se estudiará a través del seguimiento, dentro de la fractura, de la variación de concentración del trazador en cada posición, a medida que transcurre el tiempo y el fluido oscila en forma sinusoidal. Para ello, utilizamos fracturas modelo transparentes, una de ellas con paredes lisas, y otra, con una distribución aleatoria de obstáculos cilíndricos entre sus paredes. En ambos casos las dimensiones utilizadas fueron: 400 mm x 50 mm x 0,42 mm. Hemos generado una distribución aleatoria de obstáculos con una fracción de ocupación del 20 %.

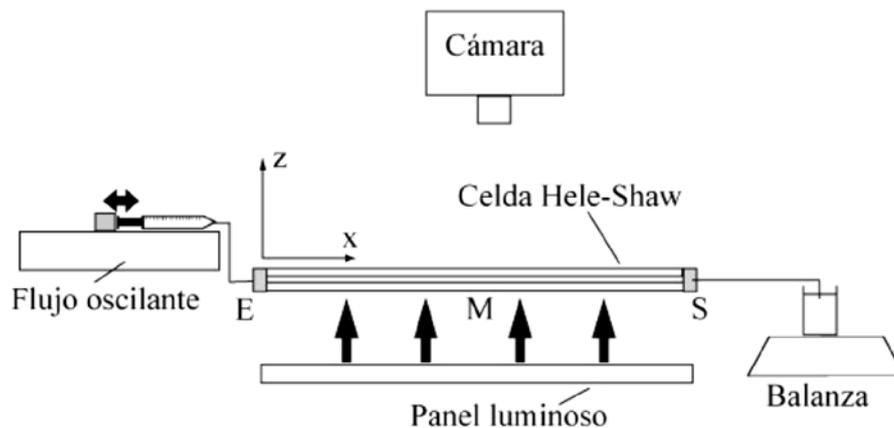


Figura 1: Esquema del dispositivo experimental utilizado.

La celda (Fig. 1) se colocó horizontalmente sobre un panel luminoso, que posee la característica de emitir luz fría, homogénea y constante en el tiempo. Utilizando una cámara, se pudo registrar la intensidad de luz transmitida a través de la celda en niveles de gris y el intervalo de tiempo Δt entre imágenes. El extremo E de la celda (fig. 1) se conectó a un dispositivo que impone un flujo oscilante, controlando el período T y la amplitud A de la oscilación. El otro extremo, S de la celda se conecta a un recipiente con fluido colocado sobre una balanza controlada por una PC, donde se registra la variación de la masa en función del tiempo $m(t)$, para controlar y verificar el flujo oscilante que se generó en cada una de las experiencias. Las soluciones que se utilizaron para realizar el estudio es una mezcla de agua glicerina al 21% en peso, que posee una densidad 1,05 g/ml (22°C) y una viscosidad de 1,8 mPa.s. El trazador pasivo utilizado,

es un colorante conocido comercialmente con el nombre de WaterBlue o Acid Blue 22 (solubilidad en agua de 70 g/l).

Condición inicial Para realizar las experiencias se definió siempre la misma condición inicial, garantizando la repetitividad del estudio. Se formó un frente plano en el centro de la celda, y se buscó que la presión existente en ambas salidas sea la misma para garantizar que la velocidad con la que sale la mezcla de los fluidos en cada conexión sea la misma. De esa manera, se forma el frente plano en la zona central de la celda, como se puede observar en la imagen de la Fig. 2. Esta metodología corresponde a la imposición de una variación espacial tipo escalón de la concentración del trazador, a lo largo de la celda.

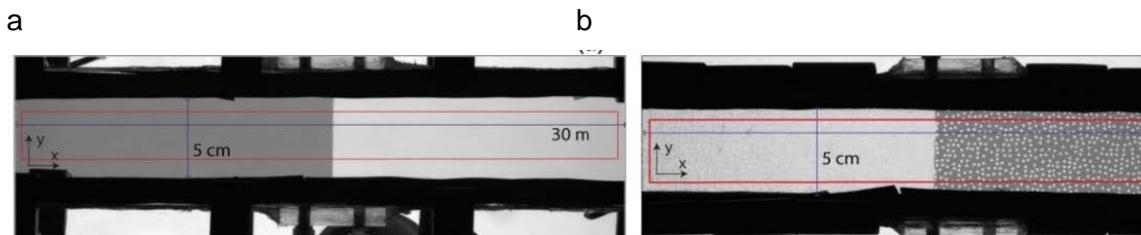


Figura 2: Imágenes adquiridas con la cámara, correspondientes al estado inicial de la experiencia realizadas. (a) Celda de Hele-Shaw. (b) Celda con distribución aleatoria de obstáculos. Los niveles de grises indican valores de intensidad de luz transmitida (1600=negro, 3200=blanco). Recuadro rojo, zona donde se realizará el posterior análisis.

Análisis de Imágenes A partir de las imágenes obtenidas, se desarrolló un tratamiento sobre ellas para obtener la información de la concentración del trazador en cada posición (x,y) de la celda y su variación en función del tiempo. Para realizarlo, primero se selecciona la zona de interés dentro de la celda evitando el posible efecto de los bordes (recuadro rojo en la fig. 2). Luego, es necesario obtener la concentración del trazador en cada posición (x,y) de la celda a partir de las imágenes en intensidad de luz transmitida (niveles de grises) [26]. El resultado es, para cada posición (x,y), la obtención de concentraciones normalizadas. Los perfiles de concentración espaciales (los temporales tienen reflejado el movimiento oscilante del fluido), son ajustados con la solución de la ecuación de convección-difusión [5], trazando una recta a lo largo de la celda en la dirección x, para un determinado valor de y del ancho de la celda a un tiempo t dado (fig. 3).

$$C(x, y_d, t_d) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - \bar{x}(y_d, t_d)}{\sqrt{2\Delta x^2(y_d, t_d)}} \right) \right] \quad \text{Ecuación 1}$$

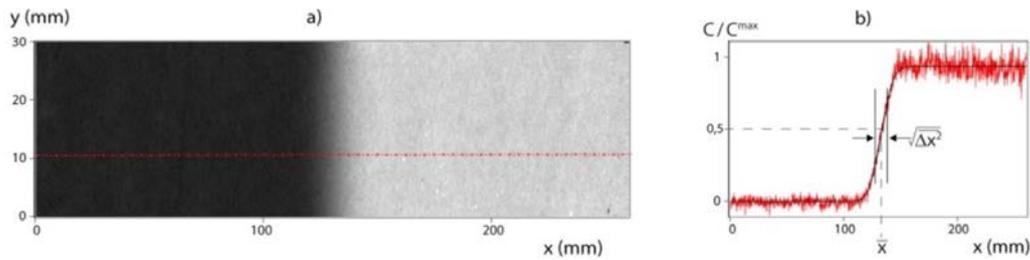


Figura 3: (a) Imagen de la celda en valores de concentración normalizada para un $t = 300$ s. (b) Perfil de concentración normalizada en función de la posición a lo largo de la celda x , para una posición en el ancho $y = 10$ mm, correspondiente a la línea punteada roja en (a). La curva negra continua corresponde al ajuste con la ecuación de convección difusión. $T = 250$ s y $A = 4$ mm.

A partir de cada ajuste se obtienen dos parámetros: $\bar{x}_g(y,t)$ la posición media global de la zona de mezcla, se corresponde con el valor de x donde la concentración normalizada es igual a 0,5; y $\overline{\Delta x_g^2}(y,t)$ la desviación cuadrática media global, relacionada con el ancho que posee la zona de mezcla. Este procedimiento se realiza para todas las posiciones en el ancho y de cada una de las imágenes adquiridas, y para todas ellas (para todos los t). Con los valores obtenidos se construyen dos nuevas matrices, que se podrán representar luego como imágenes en valores de grises, las llamaremos *primer* y *segundo momento global*, y poseen los valores de las posiciones medias y las desviaciones respectivamente.

Para construir las se colocaron los valores de $\bar{x}_g(y,t)$ y $\overline{\Delta x_g^2}(y,t)$ en la fila n (correspondiente a y) y la columna m (correspondiente a t) de cada una de las matrices, para todos los pares (n,m) posibles. Extrayendo perfiles para diferentes valores del ancho de la celda (5; 15; 25 mm) en función del tiempo de cada una de las matrices de los momentos, se obtiene, por un lado, el movimiento oscilante del fluido \bar{x}_g en función del tiempo, y por otro, la funcionalidad de $\overline{\Delta x_g^2}$ con el tiempo

Además, la superposición de las curvas indica una dependencia con respecto a la posición en el ancho de la celda. Permittiéndonos realizar el análisis directamente con un valor promediado en todo el ancho, los cuales se superpusieron en las diferentes representaciones de la Fig. 4. Al observar globalmente $\overline{\Delta x_g^2}$ en función del tiempo, se observa que tiene un crecimiento lineal pero localmente estos valores poseen una variabilidad en forma de pequeñas oscilaciones, las cuales no se observaron en las curvas del primer momento. A partir de una simulación numérica de tipo Monte Carlo se logró comprender el comportamiento de las partículas en el espesor de la celda y, además, asociar las pequeñas oscilaciones observadas en la Fig. 4 (b,d) con la reversibilidad de la mezcla del trazador dada por la oscilación del flujo. Como el valor de $\overline{\Delta x_g^2}$ varía linealmente con el tiempo, estamos en presencia de un fenómeno difusivo [7]. La pendiente de la variación es 2 veces el coeficiente de dispersión hidrodinámico D , y como la concentración es promediada sobre todo el espesor, el valor del coeficiente también t será global

$$\overline{\Delta x_g^2} = 2D_g t. \quad \text{Ecuación 2}$$

De la dispersividad $l_d = \frac{D}{U}$ [8] y utilizando la ecuación anterior, se obtiene:

$$l_d = \frac{(\Delta x^2)}{2tU} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde tU representaría el valor de la distancia recorrida por el fluido en un tiempo t determinado, a velocidad constante. Se puede realizar una aproximación de este valor para flujo oscilante, calculando la acumulación de la posición media del frente de mezcla para cada tiempo transcurrido t , como:

$$x_{ac}(t_i) = \left[\sum_{j=1}^i \text{abs}(\bar{x}(t_j) - \bar{x}(t_{j-1})) \right] - \bar{x}(t_0) \quad \text{Ecuación 4}$$

Volviendo a la ecuación 2 y reescribiéndola con la posición acumulada global, se tiene:

$$l_{dg} = \frac{\Delta x^2_g}{2x_{ac}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Al realizar un gráfico de $\Delta x^2_g(t)$ en función de $x_{ac}(t)$, la pendiente del ajuste lineal posee la información del coeficiente de dispersividad global l_{dg} . Al utilizar directamente los valores promediados sobre todo el ancho de la celda, se obtiene un valor único para cada una de las experiencias realizadas.

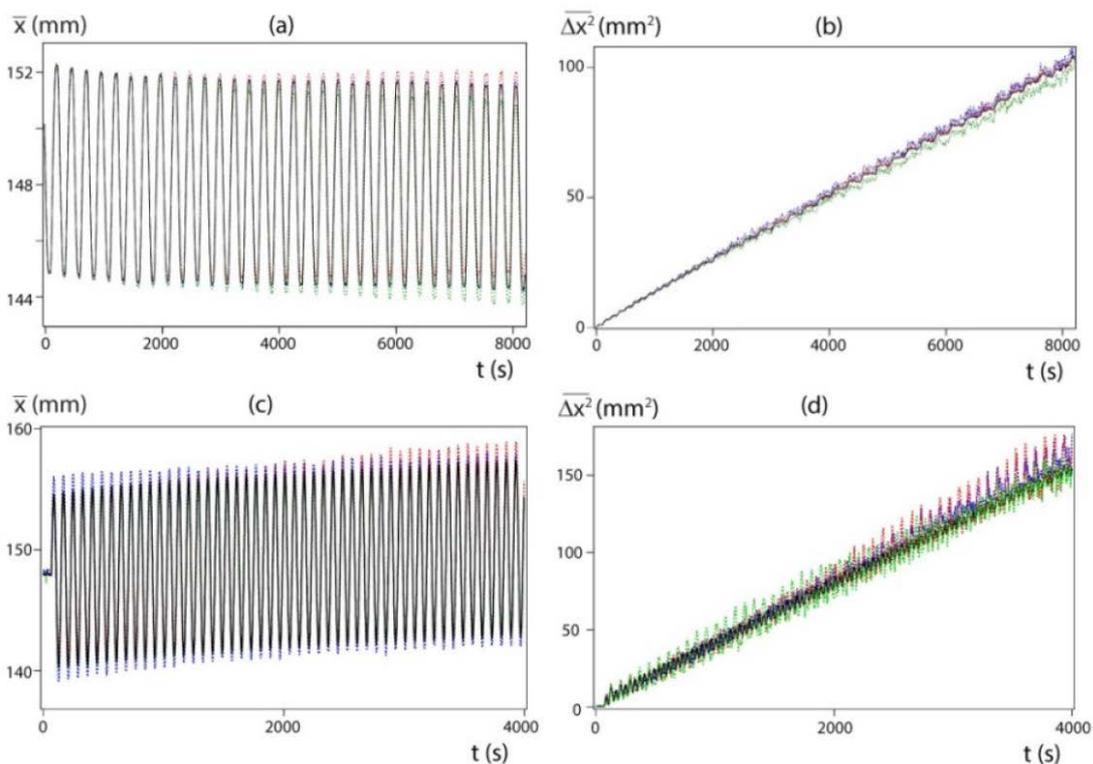


Figura 4: (a,c) Curvas correspondientes a diferentes cortes en y de la matriz del primer momento global \bar{x}_g . (b,d) Curvas correspondientes a diferentes cortes para $\bar{\Delta x^2}$ de la matriz de segundo momento global para y de la matriz de de segundo primer momento global $\overline{\Delta x^2}_g$. (a,b) Celda de Hele-shaw, $T=250$ s y $A=4$ mm. (c,d) Celda con obstáculos; $T=8$ s y $A=8$ mm. Rojo: $y=5$ mm; Azul, $y=25$ mm; Negro, promedio en todo y .

Resultados y conclusiones

A partir de las experiencias realizadas en la celda de paredes lisas, Fig. 5(a), encontramos que la dispersión de Taylor domina, para $\tau_m/T < 2$ donde la mezcla es globalmente difusiva $\overline{\Delta x^2_g} \propto t$ y, por lo tanto, irreversible.

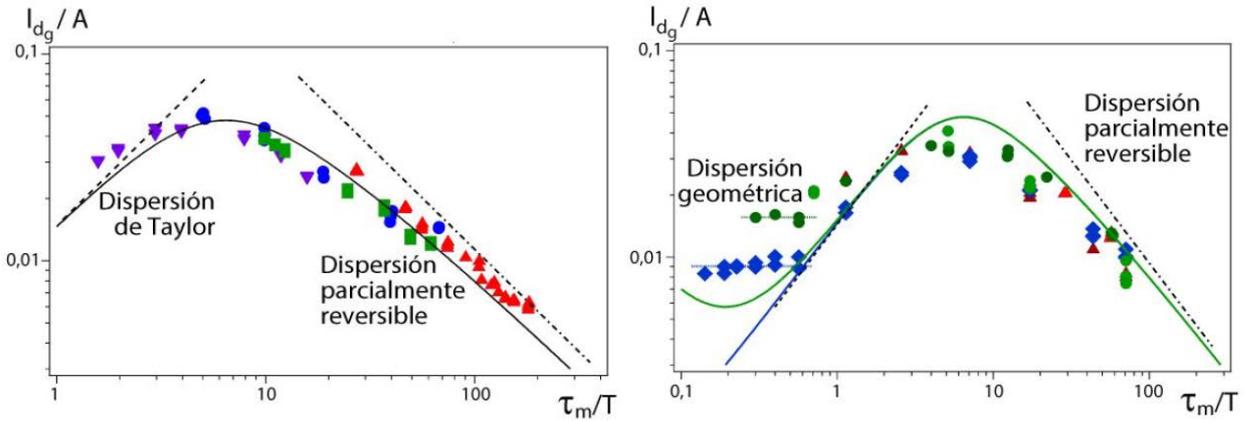


Figura 5: Valores experimentales de dispersividad normalizada l_{dg}/A , en función de la relación entre el tiempo difusivo y el período de la oscilación τ_m/T , para diferentes amplitudes y en ambas celdas. (a) Celda de Hele-Shaw. (∇) $A=3,5$ mm; (\blacktriangle) $A=5$ mm; (\bullet): $A=6$ mm. (\blacksquare): $A=7$ mm. Línea continua, predicción de Watson. (b) Celda con obstáculos. amplitudes (\blacktriangle) $A = 2$ mm; (\blacktriangle) $A = 4$ mm; (\bullet) $A = 7$ mm. (\bullet) $A = 9$ mm; (\blacklozenge) $A = 40$ mm. Líneas continuas, predicción de Watson (—) $A = 9$ mm; (—) $A = 40$ mm. Líneas discontinuas: (---) predicción de Taylor; (-.-) recta con pendiente -1. Líneas horizontales, tendencias de la dispersión geométrica.

La dispersividad global normalizada por la amplitud de la oscilación crece como $l_{dg}/A \propto \tau_m/T$. Además, se determinó un nuevo régimen de dispersión denominado parcialmente reversible, a períodos bajos, para $\tau_m/T \geq 20$. En una escala temporal grande donde $t \gg T$, la mezcla continúa siendo difusiva, pero cuando el tiempo es del orden del T , aparecen oscilaciones, mostrando que $\overline{\Delta x^2_g}$ decrece cuando el flujo cambia de dirección, indicando la presencia de un proceso, en parte, reversible. En este último régimen, la dispersividad global normalizada con la amplitud de la oscilación decrece como $l_{dg}/A \propto (\tau_m/T)^{-1}$. En ambos regímenes se mostró que el valor de l_{dg}/A es independiente de la amplitud A de la oscilación, para cada valor de τ_m/T .

En cuanto a las experiencias realizadas en la celda con presencia de obstáculos, Fig. 5 (b), se logró poner en evidencia un régimen de dispersión geométrica, determinado por el desorden generado en el flujo debido a la distribución de obstáculos donde $l_{dg} \sim cte(A)$, seguido de un régimen de dispersión de Taylor, a medida que la velocidad del flujo aumenta, donde $l_{dg} \sim U$, similar a lo observado previamente en la celda de paredes lisas.

Los regímenes siguen controlados por la relación entre los mismos tiempos característicos que en la celda lisa: τ_m/T . La dispersión geométrica es dominante para $\tau_m/T \leq 0,6$, donde la dispersividad normalizada por la amplitud l_{dg}/A no depende del período de la oscilación del flujo y parece más concluyente para amplitudes grandes.

Referencias

- [1] Taylor G.I. (1966) Low Reynolds Number Flows. National Committee for Fluid Mechanics Films, Education Development Center; Newton, MA.:<http://web.mit.edu/hml/ncfmf.html>.
- [2] Aris R. (1960). On the dispersion of a solute in a pulsating flow through a tube. Proc. R. Soc. A 259, 370-376
- [3] Ippolito I., Hinch E. J., Daccord G., and Hulin J. P. (1993). Tracer dispersion in 2D fractures with flat and rough walls in a radial flow geometry. Phys. Fluids A 5, 1952-1962.
- [4] Camacho J. (1993). Purely global model for Taylor dispersion. Phys. Rev. E 48, 310.
- [5] Bear J. (1972). Dynamics of fluids in porous media. Elsevier Publishing Co., New York.
- [6] Taylor G. I. (1953). Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. Proc. Roy. Soc. London, Ser A 1137, 219, 186-203.
- [7] Aris R. (1956) On dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube, Proc. Roy. Soc. A, 235, 67.
- [8] Saffman P.G. (1959). A theory of dispersion in porous medium. J. Fluid Mech., Part 3, 6, pp 321-349.
- [9] Fried J. J., and Combarous M. A. (1971). Dispersion in porous media. Adv. Hydrosci 7.169.
- [10] Scotter D. R. and Raats P.A.C. (1968). Dispersion in Porous Mediums due to Oscillating Flow. Water Resour. Res. 4 6.
- [11] Watson E. J. (1983). Diffusion in oscillatory pipe flow. J. Fluid Mech. 133, 233-244.
- [12] Kurzweg U. H., Howell G., and Jaeger M. J. (1984). Enhanced dispersion in oscillatory flows. Phys. Fluids 27, 1046-1048.
- [13] Chatwin P. C. (1975). On the longitudinal dispersion of passive contaminant in oscillatory flows in tubes. J. Fluid Mech. 71, 513-527.
- [14] Yasuda H., (1984). Longitudinal dispersion of matter due to the shear effect of steady and oscillatory currents. J. Fluid Mech. 148, 383-403.
- [15] Smith R. (1982). Contaminant dispersion in oscillatory flows. J. Fluid Mech. 114, 379-398.
- [16] Rigord P., Calvo A., and Hulin J. P. (1990). En Transition to irreversibility for the dispersion of a tracer in porous media. Phys Fluids A 2, 681.
- [17] Leroy C., Hulin J-P. and Lenormand (1992). Tracer dispersión in stratified porous media: influence of transverse dispersión and gravity. J. of Contam Hydrology, 11 51-98.
- [18] Flekkoy E. G., Rage T., Oxaal U., and Feder J. (1996). Hydrodynamic Irreversibility in Creeping Flow. Phys. Rev. Lett. 77, 4170
- [19] Segré G. and Silberberg A. (1962b). Behaviour of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow Part 2. Experimental results and interpretation. J. Fluid Mech 14, 136-157.
- [20] Nott, P. R. and Brady, J. F. (1994). Pressure-driven suspension flow: Simulation and theory. J. Fluid Mech 275, 157.
- [21] Lyon M. and Leal L. G. (1998). An Experimental Study of the Motion of Concentrated Suspensions in Two- Dimensional Channel Flow. Part I. Monodisperse Systems. J. Fluid Mech 363, 25-56.
- [22] Matas J. P., Morris J. F., and Guazzelli É. (2004). Lateral forces on a sphere. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP 59, 59-70.
- [23] Yapici K., Powell R. L., Phillips R. J. (2009). Particle migration and suspension structure in

steady and oscillatory plane Poiseuille flow. *Phys. Fluids* 21, 053302.

- [24] Butler J. E., Majors P. D., and Bonnecaze R. T. (1999). Observations of shear-induced particle migration for oscillatory flow of a suspension within a tube. *Phys. Fluids* 11, 2865.
- [25] Morris J. F. (2001). Anomalous migration in simulated oscillatory pressure-driven flow of a concentrated suspension. *Phys. Fluids* 13, 2457.
- [26] Boschan, A., Auradou H., Ippolito I., Chertcoff R., and Hulin J. P. (2009). Experimental evidence of the anisotropy of tracer dispersion in rough fractures with sheared walls, *Water Resour. Res.* 45, W03201.

Roht, Yanina Lucrecia¹; Ippolito, Irene¹; Chertcoff, Ricardo¹; Auradou, Harold²

1 Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Grupo de Medios Porosos

2 Univ. Paris-Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, Lab. FAST, Orsay, France

Yanina Lucrecia Roht lucreroht@gmail.com

Desarrollo de un sistema de transferencia de tecnologías de gestión industrial desde el sistema público de I+D hacia el entramado productivo nacional, basado en la detección de brechas de competitividad utilizando la herramienta denominada Índice de Competitividad Productiva

Luciano Cianci

Introducción

Aunque el trabajo no esté concluido, se presenta a continuación las principales etapas de la investigación, seguido de lo cual se explica en detalle su contenido y la estrategia metodológica adoptada en cada caso:

1. Definición de bases conceptuales
 - > Bases de Teoría Económica
 - > Desarrollo Económico
 - > Análisis de la evolución de la industria en Argentina y sus principales deficiencias en materia de competitividad
 - > Análisis de casos internacionales de desarrollo económico

2. Desarrollo en detalle de la herramienta de medición
3. Relevamientos de campo
4. Análisis de la inserción potencial de la metodología desarrollada en una política de promoción industrial

Definición de bases conceptuales

Esta etapa de la investigación permitió al tesista adquirir una formación sólida en lo respectivo al tratamiento de la cuestión del desarrollo y del cambio tecnológico desde un punto de vista que combina aspectos de la ingeniería con otros fundamentados en las Ciencias Económicas, contribuyendo especialmente a:

- Observar las deficiencias de la teoría económica convencional para sustentar políticas de desarrollo económico/industrial, y profundizar en la exploración de vertientes alternativas (heterodoxas)⁵
- Realizar un estudio pormenorizado de la literatura sobre desarrollo económico desde sus orígenes hasta la actualidad⁶
- Analizar en detalle las características del proceso de crecimiento económico e industrial reciente en Argentina⁷
- Analizar casos internacionales específicos de desarrollo económico⁸

Asimismo, esta etapa dio lugar a la elaboración de dos artículos, actualmente en edición y revisión respectivamente:

- > *El concepto de desarrollo económico: recorrido por la literatura especializada desde sus orígenes hasta la actualidad*, capítulo del libro *Apuntes para el Desarrollo de Argentina*, en edición por Eudeba en 2017
- > *La profundización de la industrialización de Argentina, aportes desde un punto de vista heterodoxo*, en revisión por la RCS de la Universidad de Zulia

Se destaca que uno de los principales resultados de esta etapa se relaciona con la identificación más precisa de la relación entre competitividad y desarrollo económico, con la posibilidad de dar un sustento teórico y conceptual más completo y profundo a las elaboraciones más específicas de las etapas subsiguientes, y su mejor orientación. Cabe destacar en este sentido aportes como los de Esser, et. al. (1996) y de Fajnzylber (1988), bastante relegados de los tratamientos académicos de la temática en las últimas

⁵ Se tomaron en cuenta en este sentido aportes como los de Bunge (1999), Camino Muñoz y Fernandez Bollo (1988), Lawson (2006), Lavoie (2005) y Leontieff (1982), entre otros.

⁶ Si bien es vasta la literatura consultada respecto de este punto, se destacan los aportes de Baran (1952), Chang (2010; 2011), Furtado (1972), Hirschman (1958), Fajnzylber (1990) y Prebisch (1949). Es de destacar la importancia que tuvo en el abordaje de esta temática el curso *Desarrollo Económico*, aprobado por el tesista en el marco de su doctorado, el cual es dictado en el marco de la *Maestría en Desarrollo Económico* (IDAES- UNSAM).

⁷ Si bien también es vasta la literatura consultada respecto de este punto, se destacan los aportes de Amico (2011), Casparrino (2011), Lavarello y Sarabia (2015), López y Rougier (2012) y Schorr y Wainer (2014).

⁸ En el marco del curso *Desarrollo Económico Comparado*, aprobado por el tesista en el marco de su doctorado, el cual es dictado en el marco de la *Maestría en Desarrollo Económico* (IDAES- UNSAM). Se destacan los aportes de Lall (2004) y de Centro de Gestão Estratégica (2013).

décadas, y otros más recientes, también muy valiosos, como los de Lall (op. cit.), Pisano y Shih (2009) y de Mazzucato (2015).

Desarrollo en detalle de la herramienta de medición

En esta etapa se desarrolló una metodología novedosa para el relevamiento de brechas tecnológicas de gestión, basada en el paradigma del *Proceso Analítico Jerárquico* (AHP), de Thomas Saaty (ver Saaty, 2008), pero simplificada con el objetivo de favorecer su aplicabilidad en la práctica: mediante dicha metodología, denominada *Attribute Based Competitiveness Analysis*, ABC-A, se logra reducir la cantidad de comparaciones *vis-a-vis* requeridas, al tiempo que se construye modelos *basados en atributos*, lo que significa que la importancia relativa de los diferentes agrupamientos jerárquicos respectivos se derivan de aquellos (en un esquema *bottom-up*), versus el esquema tradicional, el cual sigue el sentido inverso (*top-down*).

Para estos desarrollos fueron tomados en cuenta, entre otras, las experiencias prácticas de aplicación de la metodología AHP y sus implicancias, registradas en el trabajo de McCaffrey y Koski (2006). Asimismo, para el desarrollo de la metodología ABC-A, se tomaron en cuenta los aportes de Nonaka et. al. (2000).

La Figura 1 ilustra cómo se reducen, de manera significativa, las comparaciones por pares con la metodología ABC-A en comparación con el proceso analítico jerárquico AHP desarrollado por Saaty.

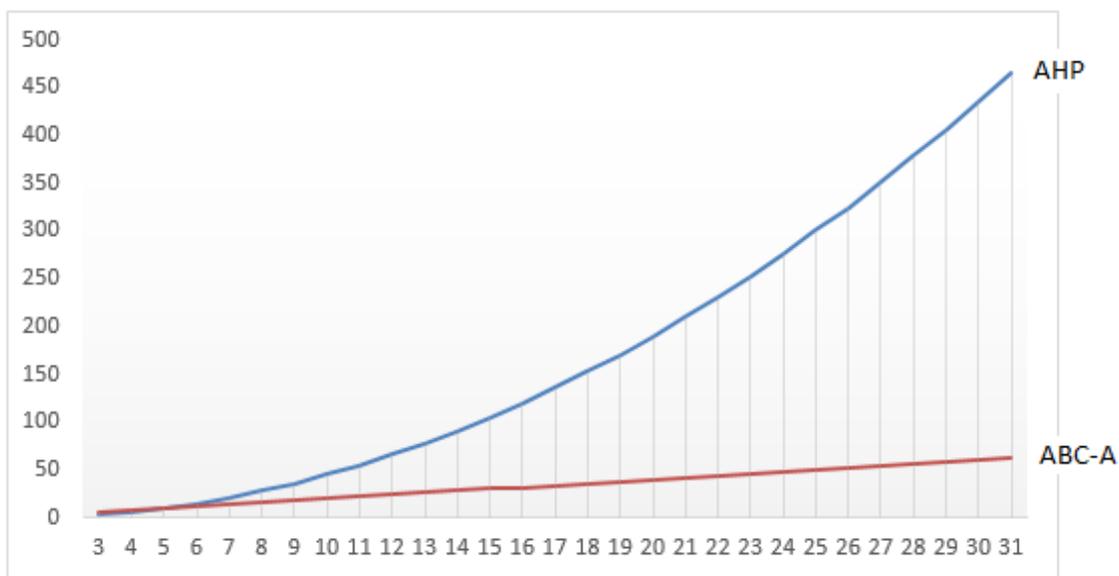


Fig. 1: Cantidad de comparaciones *vis-a-vis* que es necesario realizar para definir ponderaciones empleando la metodología AHP y la metodología ABC-A a medida que se incrementa el número de atributos considerados

Relevamientos de campo

Para llevar adelante los relevamientos de campo se decidió focalizar el desarrollo de la herramienta mencionada en un proceso organizacional específico, la gestión de las operaciones de una línea de ensamblado, y en una rama productiva particular, la correspondiente a Sembradoras, pertenecientes al sector Maquinaria Agrícola.

La elección de la rama de producción citada se relaciona con una serie de fundamentos que la vuelven especialmente atractiva para ser incluida en una estrategia de industrialización de Argentina, principalmente por su desempeño competitivo destacado para la media del sector, tanto en el mercado nacional como en mercados externos, su dinámica de incorporación de innovaciones, la densidad y calidad de sus vinculaciones con el medio (clientes, proveedores, sistema nacional de innovaciones), entre otros (Lavarello, 2013; Langard, 2016). También se fundamenta la elección de esta rama si se toma en cuenta el concepto de barreras a la movilidad (Caves y Porter, 1977), que recomienda a los países en desarrollo la focalización de los instrumentos de política industrial en ramas con menores barreras a la entrada, que cuenten asimismo con bajas barreras a la movilidad dentro de determinados sectores, favoreciendo un proceso escalable de inversiones e incorporación de capacidades y tecnología.

Asimismo, la elección del proceso organizacional mencionado se relaciona con el hecho de que se corresponde con una de las principales falencias de la rama de interés (Lavarello, op. cit.), y de muchas otras del entorno productivo nacional: las dificultad para encarar procesos de masificación de la producción de acuerdo a los paradigmas modernos de producción con stocks reducidos y mediante un sistema tipo *pull*. Se destaca que, para el desarrollo de los relevamientos de campo, a realizarse desde mediados de 2017, se cuenta con el apoyo de actores tales como:

- *Asociación de Industriales Metalúrgicos de la República Argentina, ADIMRA*, entidad que ha manifestado interés en las metodologías de medición de brechas de competitividad implicadas en esta investigación y que cuenta entre sus asociados a las empresas de la rama Sembradoras;
- *INTI – Tecnologías de Gestión*, cuyos equipos ya han realizado relevamientos en las empresas de interés y poseen además conocimiento especializado valioso, útil para la mejor definición de los contenidos de la herramienta de relevamiento (se destaca que la colaboración con esta dependencia de INTI está avanzada, habiendo desarrollado hasta la fecha varias jornadas de trabajo en conjunto en el Parque Tecnológico Miguelete);
- *Programa Interdisciplinario de la UBA para el Desarrollo, PIUBAD*, que concentrará su Proyecto de Fortalecimiento 2017 en la elaboración de propuestas para el desarrollo del potencial productivo y tecnológico de la rama Sembradoras en el país, por lo cual resulta un espacio de articulación natural para la presente investigación y en particular respecto de los relevamientos de campo requeridos, lo cual se enfatiza por la pertenencia del tesista y de su director a dicho Programa

Análisis de la inserción potencial de la metodología desarrollada en una política de promoción industrial

En esta etapa se analizará el potencial de la metodología desarrollada para ser empleada en el marco de una política de promoción industrial, desde la perspectiva de las escuelas de pensamiento denominadas *evolucionistas / neo-schumpeterianas*, las cuales resultan especialmente aptas para el tratamiento de problemáticas económicas centradas en la dinámica de la generación e incorporación de nuevas tecnologías en el medio productivo y social.

Para ello, se profundizará la colaboración, ya iniciada, con la Dra. Verónica Robert, destacada especialista en el área correspondiente y docente en la materia *Microdinámica del Cambio Tecnológico* dictada en la Maestría en Desarrollo Económico de UNSAM – IDAES, cursada y aprobada por el tesista en el marco de su doctorado.

Se prevé que los estudios citados puedan dar lugar a una publicación original, publicable en revistas tales como *Industrial and Corporate Change* (Oxford Journals), *Journal of Evolutionary Economics* (Springer), *Journal of Industrial Engineering and Management* (Omnia Science).

Referencias Bibliográficas

Amico, F. (2011), "Notas sobre la Industrialización por Sustitución de Importaciones en Argentina: Buscando adentro la fuente de la competitividad externa", *H-Industria, Revista de historia de la industria, los servicios y las empresas en América Latina*, año 5, núm. 9, Buenos Aires, Argentina, pp. 1-35

Baran, P. (1952), "On the Political Economy of Backwardness", *The Manchester School of Economy and Social Studies*, vol. 20, núm. 1, enero, pp. 66-84

Bunge, Mario (1999), *Las Ciencias Sociales en discusión, una perspectiva filosófica*, Buenos Aires, Argentina, Editorial Sudamericana, pp. 573

- Camino Muñoz, Carlos y Fernández Bollo, Eduardo (1988), "Orígenes y problemas teóricos de la matematización de la economía en el siglo XIX", *Revista de Historia Económica*, año 6, núm. 2, Madrid, España, pp. 295-309.
- Caves, Richard y Porter, Michael (1977), "From Entry Barriers to Mobility Barriers: Conjectural Decisions Contrived Deterrence to New Competition", *The Quarterly Journal of Economics*, vol. 91, núm. 2, pp. 241-262
- Casparrino, et. al. (2011), "Planificar el desarrollo: apuntes para retomar el debate", *Centro de Economía y Finanzas para el Desarrollo de la Argentina*, CEFID-AR, Documento de trabajo núm. 38, Buenos Aires, Argentina, pp. 107.
- Centro de Gestão Estratégica (2013), "Padrões de desenvolvimento econômico, 1950-2008. América Latina, Ásia e Rússia", vol. 1 y 2, Brasilia
- Chang, H. J. (2010), "Hamlet without the prince of Denmark: How development has disappeared from today's development discourse", en Khan y Christiansen (Eds.), *Towards New Developmentalism: Market as Means rather than Master*, Routledge, Abingdon, pp. 11
- 2011, "Institutions and economic development: theory, policy and history", *Journal of Institutional Economics*, vol. 7, núm 4, Cambridge, Reino Unido, pp. 473-498
- Esser, Klaus et. al. (1996), "Competitividad sistémica: Nuevo desafío a las empresas y a la política", *Revista de la CEPAL*, núm. 59, pp. 39 - 52
- Fajnzylber, Fernando (1988), "Competitividad internacional: evolución y lecciones", *Revista de la CEPAL*, núm. 36, pp. 7-24
- "Industrialización en América Latina: de la caja negra al casillero vacío", *Cuadernos de la CEPAL*, núm. 60, (1990), Santiago de Chile
- Furtado, C. (1973) [1972], "El Modelo Brasileño", *El Trimestre Económico*, vol. 40, núm. 159, pp. 587-599
- Hirschman, A. (1973) [1958], *La estrategia del desarrollo económico*, México, Fondo de Cultura Económica
- Lall, Sanjaya (2004), "Reinventing Industrial Strategy: The Role of Government Policy in Building Industrial Competitiveness", *G-24 Discussion Paper Series*, núm. 28, Naciones Unidas, pp. 34.
- Langard, Federico (2016), "Producción de maquinaria agrícola en Argentina: análisis comparado de las dinámicas de los conglomerados nacionales y de las cadenas globales de valor", *Trabajo y Sociedad*, núm. 27
- Lavarello, Pablo (2013), "Industria de maquinaria agrícola: lineamientos generales para una política sectorial" en Giovanni Stumpo y Diego Rivas (Comp.), *La industria argentina frente a los nuevos desafíos y oportunidades del siglo XXI*, pp. 101-129
- Lavarello, Pablo y Sarabia, Marianela (2015), "La política industrial en la Argentina durante la década de 2000", *Serie Estudios y Perspectivas*, núm. 45, CEPAL, Buenos Aires
- Lavoie, Marc (2005), *La economía post-keynesiana. Un antídoto al pensamiento único*, Barcelona, España, Icaria Antrazyt
- Lawson, Tony (2006), "The nature of heterodox economics", *Cambridge Journal of Economics*, vol. 30, núm. 4, Cambridge, Reino Unido, pp. 483-505.
- Leontief, Wassily (1982), "Academic Economics", *Science*, vol. 217, núm. 217, Cambridge, Estados Unidos, pp. 104-107
- López, P. y Rougier, M. (2012), "Los Bancos de Desarrollo en América Latina en los años de la industrialización por sustitución de importaciones", *Universidad de Cantabria – Universidad de Alcalá (CIFF-IELAT)*, Doc. de trabajo, núm 7, pp. 32.

McCaffrey, James y Koski, Nasa (2006), "Competitive Analysis Using MAGIQ", *MSDN Magazine*, vol. 21, núm. 11, pp. 35–39

Nonaka, Ikujiro et. al. (2000) "SECI, Ba and Leadership: a Unified Model of Dynamic Knowledge Creation", *Long Range Planning*, núm. 33, pp. 5-34

Pisano, Gary y Shih, Willy (2009), "Restoring American Competitiveness", *Harvard Business Review*, julio - agosto

Mazzucato, Mariana (2015), Building the Entrepreneurial State: A New Framework for Envisioning and Evaluating a Mission-Oriented Public Sector, *Levy Institute*, Working Paper no. 824.

Prebisch, R. (1986) [1949], "El desarrollo económico de la América Latina y algunos de sus principales problemas", *Desarrollo Económico*, vol. 26, núm. 103, octubre-diciembre, pp. 479-502

Saaty, Thomas (2008), "Decision making with the analytic hierarchy process", *International Journal of Services Sciences*, vol. 1, núm. 1

Schorr, Martín y Wainer, Andrés (2014), "Restricción externa en la Argentina: una mirada estructural de la posconvertibilidad", *Programa de Desigualdad y Democracia*, Fundación Heinrich Böll, pp. 36.

Ing. Luciano Cianci

Tutores: Ing. Horacio Rojo – Dr. Ing. Anibal Cofone

Facultad de Ingeniería Universidad de Buenos Aires

Luciano Cianci nuevaforja85@gmail.com

Caracterización de efectos espaciales en la napa debido a distintos usos del suelo en cuencas de llanura

Pablo García

Resumen

Es conocido el impacto que tienen diferentes usos del suelo en las profundidades de la napa en zonas de llanura. Sin embargo, no se tienen precisiones respecto al efecto espacial de los mismos, es decir, si la afectación de una zona con un determinado uso, tiene consecuencias afuera de la misma.

En este trabajo se realiza un primer abordaje para contestar este interrogante. Para ello se eligió como zona de estudio la cuenca del Salado (Provincia de Buenos Aires), donde ya se cuenta con un modelo hidrológico-hidráulico calibrado y validado.

Se presentan una serie de experiencias, donde se implementan en la cuenca intervenciones con diferentes usos del suelo (cultivos y pasturas) y se analizan los efectos que tienen las mismas en sus alrededores.

Como resultados se obtienen mapas de afectación y relaciones entre las variaciones obtenidas y las distancias a las zonas de intervención.

Palabras clave: Río Salado, Modelación hidrológica, Usos del Suelo, Cuencas de Llanura.

Introducción

La Cuenca del Río Salado, en la Provincia de Buenos Aires, Argentina, tiene una extensión aproximada de 17 millones de hectáreas, que incluye tierras agrícolas altamente productivas. Es una cuenca muy plana, sin una red fluvial bien desarrollada, que está sujeta a inundaciones periódicas que afectan tanto a la tierra productiva como a distintas ciudades. Sequías periódicas son también frecuentes.

Históricamente, la cuenca ha experimentado ciclos hidrológicos secos y húmedos. Desde los años 80, una tendencia de aumento de las precipitaciones, que se ha relacionado con el cambio climático, ha llevado a un aumento en el nivel de la napa freática, lo que trae aparejado inundaciones más fuertes y más frecuentes, llegando a consecuencias catastróficas a principios del presente siglo. En particular, el presente estudio se focalizó en la subregión A1 de la cuenca del Río Salado (ver Figura 1). El área de la subcuenca modelada es aproximadamente de 14.500 km²

Este trabajo tiene como finalidad mostrar cómo el uso del suelo afecta los niveles de la napa freática y que la afectación de una zona, con un determinado uso, tiene consecuencias afuera de la misma (creando lo que se denomina efectos de interdependencia).

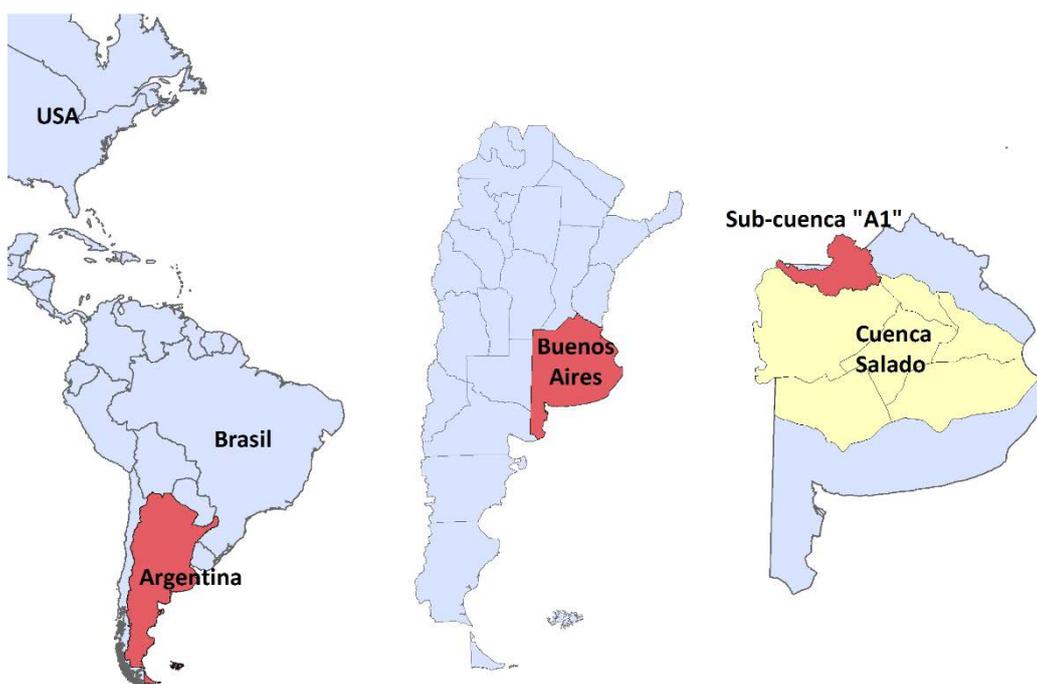


Figura 1. Zona de Estudio.

Modelo Hidrológico

En el presente estudio, se utilizó el software MIKE SHE. Inicialmente se aplicó para estudiar el plan de canalización para la Cuenca del Salado (UTN-FRA, 2007). La metodología, la calibración del modelo y los resultados de dicho estudio se presentan en Badano et al. (2008 y 2010) y en Re et al. (2008).

MIKE SHE (Refsgaard y Storm, 1995) es un modelo hidrológico espacialmente

distribuido, basado en procesos físicos, que acopla el flujo superficial con el subterráneo. El mismo deriva del *Système européen hydrologique* o SHE (Abbot et al., 1986a y 1986b).

La evapotranspiración se modela utilizando el método de Kristensen y Jensen (1975). El flujo superficial se resuelve como una onda cinemática bidimensional acoplado junto con un modelo dinámico 1D, implementado en el software MIKE 11 (Havno et al., 1996), para el flujo concentrado. El flujo en la zona no saturada es modelado a través de la ecuación de Richards (1931). El flujo subterráneo se representa a través de la ecuación tridimensional de Boussinesq. (Liu et al., 2008).

Implementación del Modelo

La subcuenca estudiada ('A1'), tiene un área de 14.515 km².

Se adoptó un paso de discretización horizontal de 1 km, el cual es un compromiso entre una grilla suficientemente densa (14.000 celdas) y tiempos de cálculos razonables

El Modelo digital del terreno (MDT) fue desarrollado en ocasión del Plan de Desarrollo Integral del Río Salado: Estudio de Impacto Ambiental, Social y Territorial (PDIRS) (UTN-FRA, 2007) a partir de datos del Shuttle Radar Topographic Mission, SRTM (Farr et al., 2007). Dichos datos fueron ajustados a curvas de nivel digitalizadas de las cartas topográficas del Instituto Geográfico Nacional (IGN).

En cuanto a las obstrucciones al flujo superficial, se introdujeron como barreras impermeables los trazados de las vías de mayor envergadura: las Rutas Nac. N° 7, 33 y 188 y la Ruta Prov. N° 50.

El principal forzante del modelo son las precipitaciones. Idealmente, un modelo distribuido debería producir mejores resultados al forzarse con datos distribuidos de precipitación, en forma de campos instantáneos, los que pueden obtenerse mediante datos satelitales o de radar. Dado que no se cuenta con precipitaciones distribuidas para períodos históricos, en el presente trabajo se utilizaron registros pluviométricos en distintas estaciones, asignándolos arealmente mediante polígonos de Thiessen. Este enfoque ha sido ampliamente utilizado en modelos de estas características (Thompson et al., 2004). Se dispuso de series en 12 pluviómetros ubicados en las inmediaciones del área de estudio.

El modelo de Kristensen y Jensen determina la evapotranspiración real a partir de un valor meteorológico de evapotranspiración potencial, limitada luego por las características de la cobertura vegetal y la disponibilidad de humedad. Las series de evapotranspiración potencial fueron obtenidas por el método de Penman-Monteith.

Los parámetros característicos de la vegetación utilizados por el modelo son el índice de área foliar (LAI), y la profundidad máxima de las raíces de la vegetación. Dado que la cobertura de la cuenca se divide principalmente entre cultivos extensivos y pasturas, con un fuerte comportamiento estacional, se utilizaron en el modelo series diarias de ambos parámetros. Las mismas fueron construidas a partir de los ciclos de desarrollo anual de los principales cultivos y de las áreas cultivadas anualmente en cada partido. Para los demás parámetros del modelo de Kristensen y Jensen se utilizaron los valores recomendados por dichos autores.

En cuanto a la zona no saturada, se utilizaron dos suelos distintos para caracterizar la

cuenca, de acuerdo a las dos formaciones geológicas superficiales predominantes: la Formación Junín, formada por arenas finas y limos arenosos, en el oeste y la Formación Pampeana, compuesta de loess, en el este. La formación Junín se corta unos 40 km al oeste de la ciudad homónima, a lo largo de una divisoria que corre en el sentido NO – SE, dejando el sedimento Pampeano al descubierto hacia el este (Halcrow & Partners, 1999).

En cuanto a la discretización de dicha zona, se adoptó una división en capas de 5 cm para los primeros 40 centímetros del suelo, y luego capas de 20 cm y 1 m hasta una profundidad de 20 metros.

Se distinguieron tres capas hidrogeológicas (Post-Pampeana, Pampeana y Puelche) (Halcrow & Partners, 1999)

Para el coeficiente de rugosidad de Manning se adoptó en función del uso de suelo, a partir de los valores publicados por Donigian y Davis (1978) y Donigian et al (1983), un valor típico de 0.2 m^{-1/3s}.

Simulaciones

Las simulaciones se establecieron fijando la modulación anual de los forzantes climáticos (precipitaciones y evapotranspiración) y dejando correr el modelo hasta que el sistema alcanza un estado estacionario. Se utilizó la modulación anual de los forzantes correspondientes al año 2004, considerado como un año de precipitaciones medias.

Se definieron dos grupos de simulaciones.

Simulaciones con diferentes usos del suelo en toda la subcuenca

Con el primer grupo se quiere evaluar el efecto del uso de la tierra. Para eso se consideraron tres casos: Utilizando el uso del suelo actual, considerando toda la subcuenca cultivada con soja, y por último con toda la subcuenca cubierta con pasturas.

Simulaciones con intervenciones para verificar efectos espaciales en las napas

El segundo grupo de simulaciones tiene como objetivo verificar si diferentes usos de la tierra generan variaciones espaciales de la profundidad de napa, creando elementos de interdependencia. En particular se presentan intervenciones puntuales de pasturas en la cuenca totalmente “sojizada”. Estas intervenciones son cuadrados de 3km, 5 km y 9 km de lado (es decir zonas con 900, 2500 y 8100 hectáreas de superficie respectivamente). En la Figura 2 se muestra las zonas donde se implantaron dichas intervenciones. También se simuló el caso inverso al recién presentado, es decir, intervenciones puntuales de soja en la cuenca totalmente con pastura. Con este último ensayo se busca verificar si los efectos de las distintas intervenciones son simétricos.

Las zonas intervenidas se distribuyen uniformemente en toda la subcuenca, a fin de poder analizar los diferentes comportamientos que se puedan producir en la misma, debido al efecto de diferentes variables como ser las precipitaciones, la evapotranspiración potencial, suelos y condiciones iniciales de la napa freática.

Para acercarse a una situación más realista en cuanto al uso de la tierra, se realiza un ensayo en donde las zonas intervenidas no son cuadrados completos, sino que se asemejan a dameros o tableros de ajedrez (donde el área efectivamente intervenida es la mitad de los casos anteriores).

Resultados y discusión

Se efectuaron todas las simulaciones planteadas en el punto anterior hasta que se llegara a una estabilización de las napas en toda la cuenca (esto se obtiene corriendo el modelo 20 años manteniendo constantes los forzantes. Ver Figura 4).

En la Figura 3 se muestran las profundidades medias anuales de la napa freática estabilizada con toda la subcuenca cultivada con soja (Simulación "B"). En la misma se ven notoriamente diferencias espaciales en las profundidades de la napa freática. Esto se debe a que las mismas están fuertemente influenciadas por las precipitaciones, las cuales están discretizadas a partir de polígonos de Thiessen (cuyos límites son mostrados en la Figura 3 con líneas blancas) asociados a cada una de las estaciones meteorológicas en las que se tenían datos climáticos. Así vemos que en la zona oeste de la cuenca, las profundidades medias son en su gran mayoría menores a 1 metro. En la zona noreste se observan profundidades que en general son menores a los 6 metros. En el resto de la cuenca, las profundidades varían entre los 2 y 3 metros.

Como resumen de los resultados de las simulaciones "A", "B" y "C" se presenta la Figura 4. En la misma se ve la variación de la profundidad de la napa promediada en toda la cuenca a lo largo de todo el período modelado (20 años). Se observa que las distintas simulaciones llegan a condiciones de régimen en diferentes tiempos.

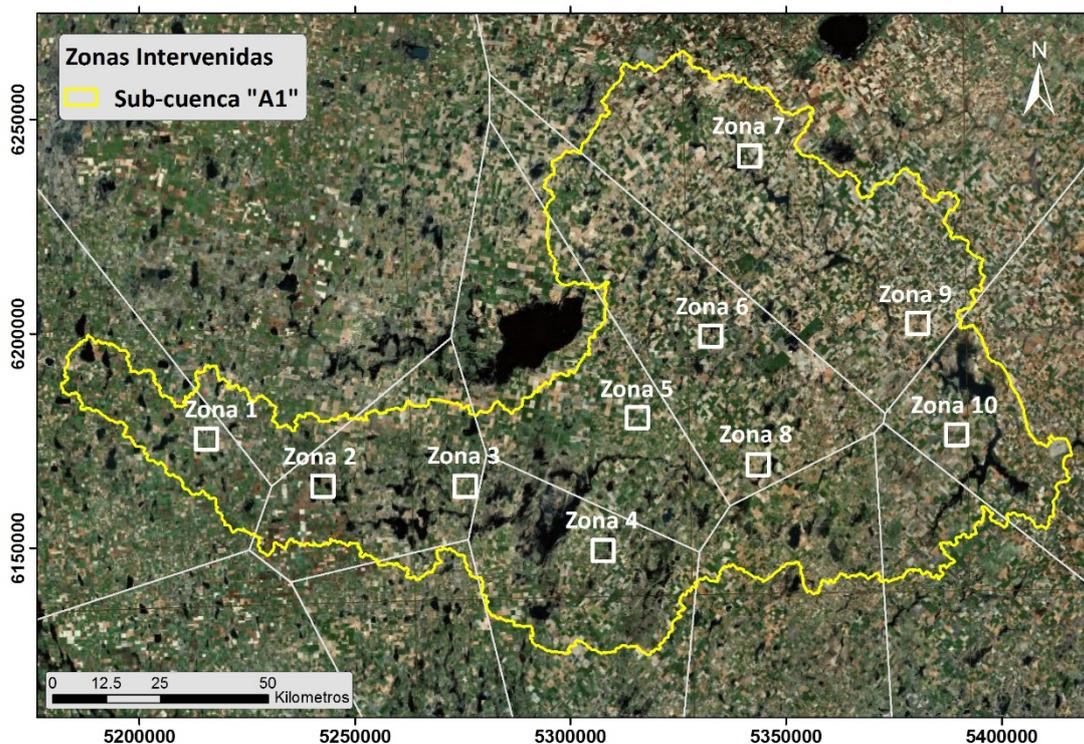


Figura 2. Áreas intervenidas. En líneas blancas se ven los distintos polígonos de Thiessen con los que se discretizaron las precipitaciones en toda la cuenca.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los escenarios simulados

Tabla 1 –Resumen de las Simulaciones

Nombre Simulación	Uso del Suelo	Intervención	Nombre Simulación	Uso del Suelo	Intervención
A	Actual	No	E	Todo Soja	2500 hectáreas de pasturas
B	Todo Soja	No	F	Todo Soja	8100 hectáreas de pasturas
C	Todo Pastura	No	G	Todo Pasturas	8100 hectáreas de soja
D	Todo Soja	900 hectáreas de pasturas	H	Todo Soja	8100 hectáreas de pasturas (damero)

La simulación “C” es la que muestra una mayor profundidad media de la napa. Esto se debe a que en dicha simulación, el uso del suelo es exclusivo de pasturas, las cuales tienen mayor profundidad de raíces que el resto de los cultivos y actúan evapotranspirando todo el año (Nosetto et al., 2012), ya que no poseen un ciclo anual como los diferentes cultivos que pueden encontrarse en esta zona (Maíz, Soja, Trigo y Girasol). Esto también explica la poca variación en la profundidad de la napa durante todo el año (Nosetto et al., 2012). Por el contrario, es la simulación “B” la que muestra una napa más cercana a la superficie, pues el uso del suelo en toda la cuenca es soja, la cual posee una menor profundidad de raíz que las pasturas, y debido a su ciclo de crecimiento no evapotranspira en la totalidad del año (Nosetto et al., 2012).

Las Figuras 5^a y 5b muestran el efecto de distintos tamaños de intervenciones con pastura en una cuenca totalmente “sojizada” (simulaciones “D” y “F” respectivamente). Para ello se simulan los escenarios con y sin intervenciones y se calculan las diferencias de las profundidades medias anuales de la napa freática para condiciones estabilizadas. Es decir, los resultados de la Figura 5a muestran las diferencias entre las simulaciones “B” y “D” y los de la Figura 5b las diferencias entre las simulaciones “B” y “F”.

En ambas Figuras se ve que las zonas intervenidas 1 y 2 (donde la profundidad de napa inicial es menor a 1 metro. Ver Figura 3) muestran un efecto nulo o poco significativo. Las zonas 8 a 10 muestran un efecto importante. Las zonas 3 a 7 muestran un efecto intermedio entre las situaciones anteriormente descritas. Las diferencias en el comportamiento de las distintas zonas están relacionadas con la profundidad de la napa al momento de efectuarse la intervención, las propiedades de los suelos y los forzantes climáticos de cada zona.

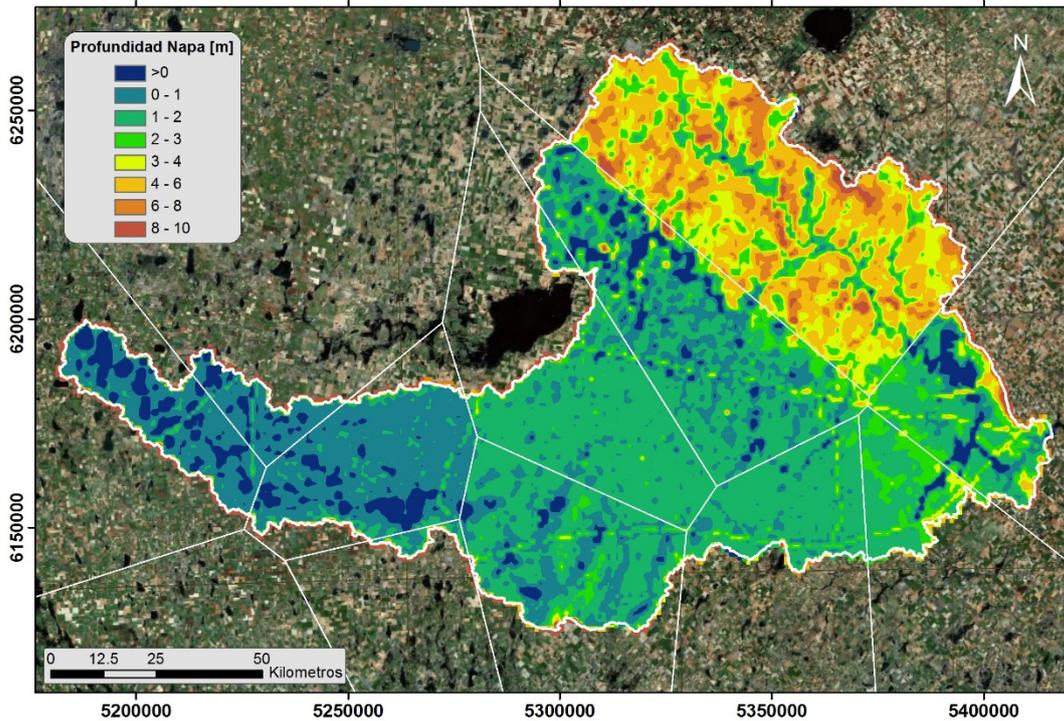


Figura 3. Profundidad media anual de la napa freática para la Simulación "B". Se ve como las distintas profundidades se corresponden con los distintos polígonos de Thiessen con los que se discretizaron las precipitaciones en la subcuenca (líneas blancas).

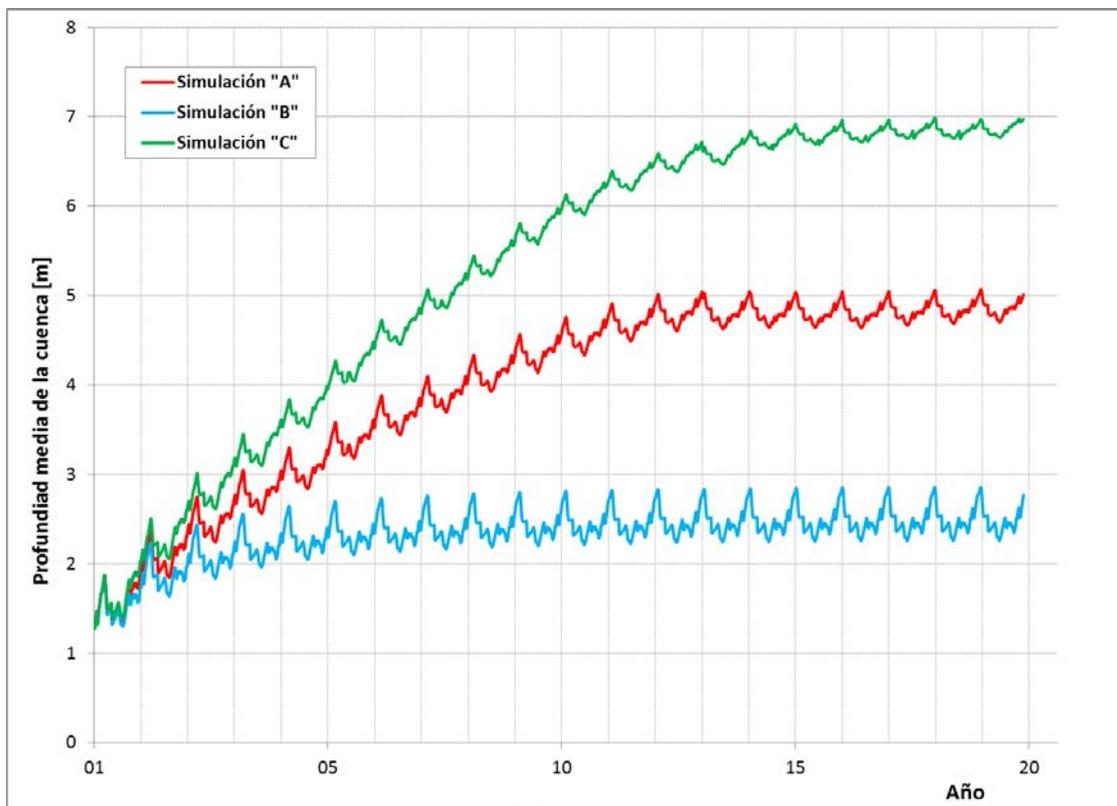


Figura 4. Variación de la profundidad de la napa promediada en toda la subcuenca hasta llegar a un estado estacionario para Simulación "A" (línea roja), Simulación "B" (línea celeste) y la Simulación "C" (línea verde).

Es interesante notar que el área en las zonas 8 a 10 donde se generan variaciones en la profundidad de napa es superior al área en la cual se interviene con un diferente uso del suelo. Esto da indicio de que existen elementos de interdependencia asociados a las variaciones espaciales de la profundidad de napa y el uso del suelo.

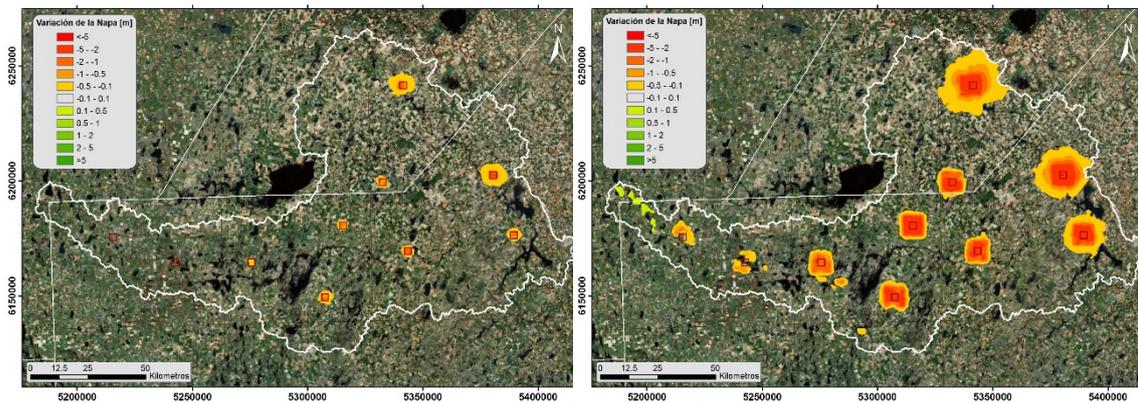
Para cuantificar el efecto de las intervenciones en la variación de la profundidad de la napa freática, se presenta la Figura 6, donde se ve, para todas las zonas intervenidas, las variaciones de la profundidad de la napa media anual versus la distancia al centro de dichas intervenciones (Radio). Se analizan las variaciones en las profundidades medias anuales de la napa freática en todas las celdas que se encuentran hasta a una distancia de 14 kilómetros del centro de la intervención (distancia para la cual las variaciones ya son imperceptibles). Cada punto de la figura representa una celda analizada. Las variaciones se calculan en forma idéntica a las explicitadas para la Figura 5, es decir se simulan los escenarios con y sin intervenciones y se calculan las diferencias de las profundidades medias anuales de la napa freática para condiciones estabilizadas. En puntos rojos se muestran las diferencias entre las simulaciones "B" y "F". En puntos verdes se indican las diferencias entre las simulaciones "C" y "G".

Analizando la Figura 6 podemos encontrar dos comportamientos bien diferenciados según la zona donde nos encontremos. Dentro de las áreas intervenidas vemos variaciones en la profundidad de napa del orden de los 5 y 7 metros para las simulaciones "F" y "G" respectivamente. En cambio, fuera de dichas zonas, las variaciones están acotadas a los 2 metros en ambos escenarios. Vemos también que a distancias mayores de 8 kilómetros del centro de las zonas intervenidas, las variaciones en la napa son menores al metro. El efecto de las intervenciones se nota hasta un radio de 13 kilómetros, donde las variaciones apreciadas son menores a los 0.1 metros.

El amplio rango observado en las variaciones de la profundidad media anual de la napa se debe principalmente a dos factores: Precipitaciones y profundidades iniciales de la napa asociadas a cada zona intervenida. Para empezar a ver los efectos de estos factores individualmente se presenta la Figura 7, donde se muestran los mismos resultados que en la Figura 6 pero clasificándolos en función de la profundidad inicial de la napa al momento de realizarse las distintas intervenciones. Se observa claramente en este gráfico que el rango de variaciones para cada intervalo de profundidad de napa es mucho menor.

Asimismo, en la Figura 6 se observa que las variaciones en la profundidad media anual de la napa en ambas simulaciones no son simétricas, siendo la "F" la que presenta menores cambios, pues tiene gran cantidad de zonas (alrededor del 40%) donde las profundidades iniciales de la napa son menores al metro (Figura 7a) y por lo tanto la pastura implementada no tiene posibilidad de desarrollarse debido a la saturación de agua en el suelo. La simulación "G" presenta una menor cantidad de zonas (aproximadamente 10%) con profundidades iniciales menores al metro (Figura 7a). Para ambas simulaciones, la cantidad de zonas con profundidades iniciales ubicadas en el intervalo 1 a 5 metros son similares (alrededor del 50%), y el comportamiento que se ve en este rango es simétrico (Figura 7b). La simulación "G" presenta un importante número de zonas con profundidades iniciales de napa mayores a los 5 metros (más del 35%) que son las responsables de las mayores variaciones en la profundidad (Figuras 7c y 7d).

Para analizar el efecto de las precipitaciones se presenta la Figura 8, donde se muestran los mismos resultados que en la Figura 7 pero solo para dos zonas en particular, la zona 1 (Figura 8a) y la zona 9 (Figura 8b). Se observa que el rango de variaciones es mucho más acotado, pues en este caso cada una de estas zonas tiene asociadas las mismas precipitaciones. En la zona 1 caen 1100 milímetros anuales, lo que se traduce en una napa ubicada mayoritariamente en profundidades menores al metro (tanto para la simulación “F” como para la simulación “G”) lo que produce que el efecto de las intervenciones sea prácticamente nulo. En la zona 9, donde llueven 670 milímetros anuales, la napa se encuentra en profundidades que van hasta los 5 metros en su mayoría para la simulación “F”, y en profundidades mayores a los 5 metros para la simulación “G”. Las intervenciones en esta zona generan un efecto muy importante, encontrándose variaciones máximas de 5 metros para la simulación “F” y de 4 metros para la simulación “G”



a) Simulación “B” - Simulación “D”.

b) Simulación “B” - Simulación “F”

Figura 5. Variación de la profundidad media anual de la napa napa freática para Simulaciones “D” y “F”.

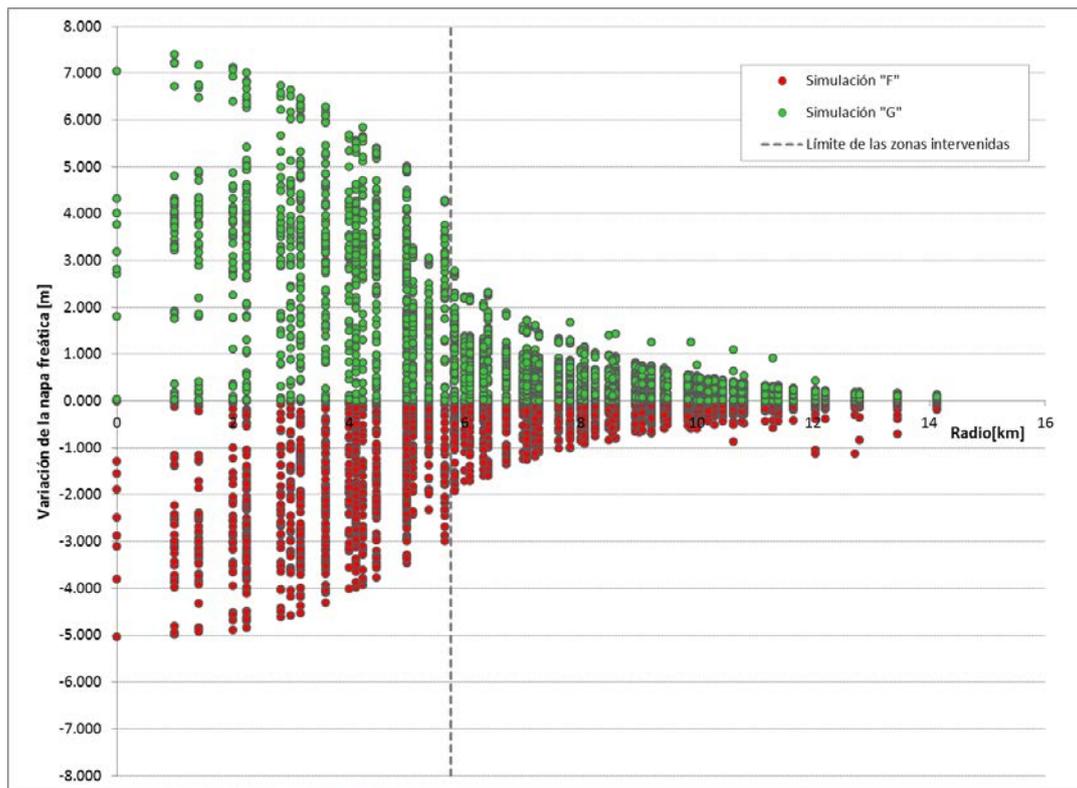
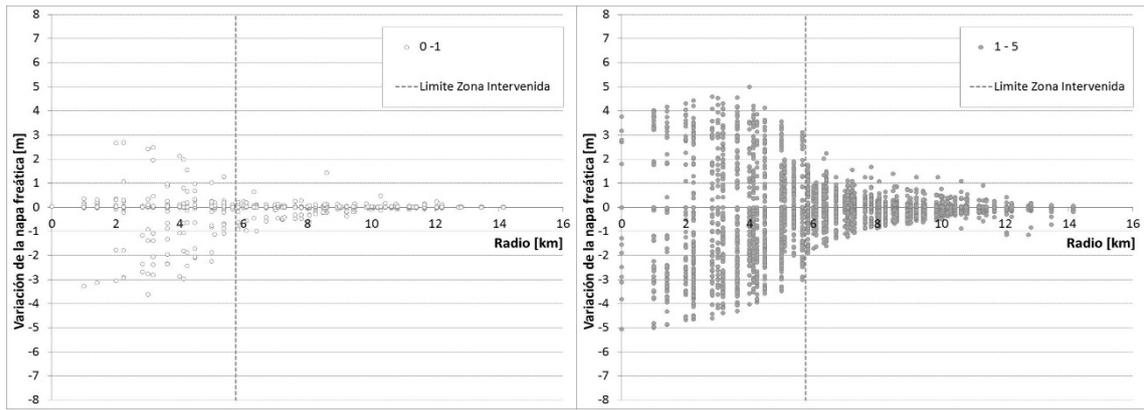


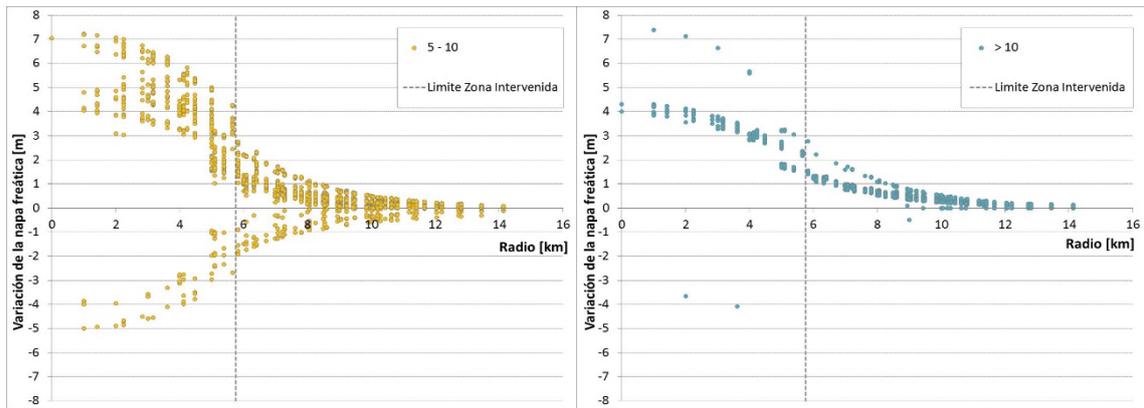
Figura 6. Variación de la profundidad media anual de la napa freática para las Simulaciones “F” y “G”

Como se mencionó en el punto 3.2 se ensayó otro tipo de intervención. En lugar de zonas completas, se utilizaron intervenciones tipo "damero", donde el área efectivamente intervenida es la mitad. Los resultados de este ensayo se presentan en la Figura 9 donde vemos una comparación de las variaciones de la profundidad media anual de la napa para la simulación “F” (Subcuenca con un uso del suelo uniforme de soja e intervenciones completas de pastura) y la simulación “H” (Subcuenca con un uso del suelo uniforme de soja e intervenciones tipo damero de pastura). Se observaba que el rango de variaciones es significativamente menor en la simulación “H”, donde el área intervenida con pastura es la mitad que la implantada en la simulación “F”. En la simulación “F”, dentro de las áreas intervenidas, la máxima variación alcanzada es de 5 metros, y fuera de las mismas de 2 metros. Al utilizar la tipología de damero, las máximas variaciones dentro de las zonas intervenidas son de 3 metros, y fuera de ellas de 1 metro. No hay grandes variaciones respecto a las distancias hasta donde se observa el efecto de las intervenciones



a). 0 - 1

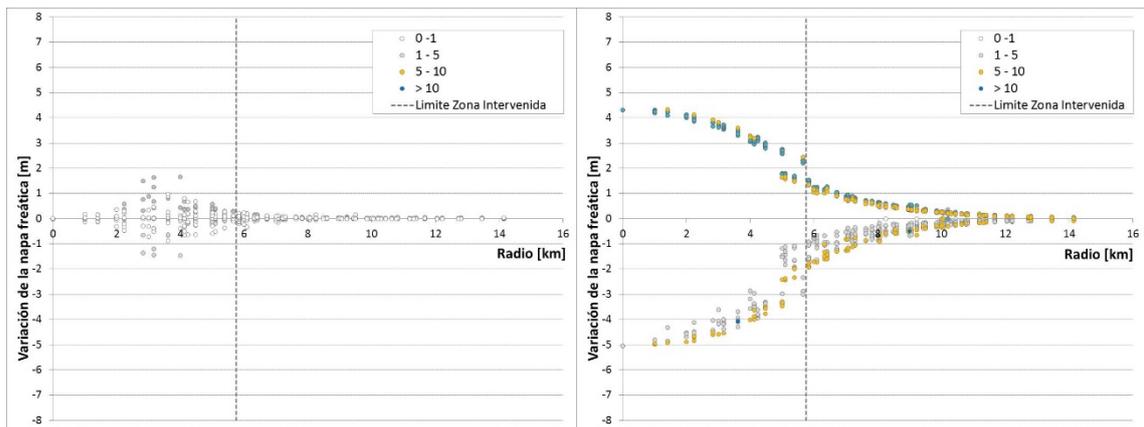
b). 1 - 5



c). 5 - 10

d). >10

Figura 7. Variación de la profundidad media anual de la napa freática para las Simulaciones “F” y “G” para diferentes profundidades iniciales de la napa.



a). Zona 1

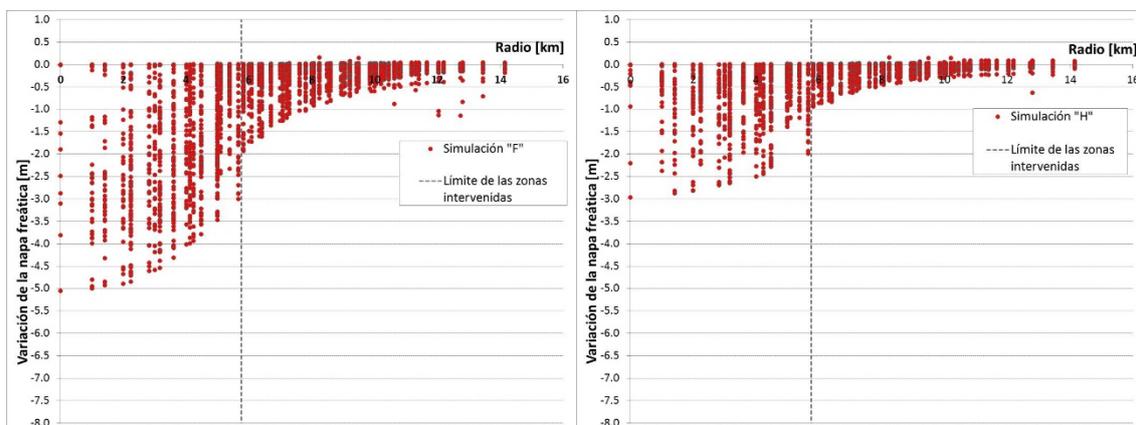
b). Zona 9

Figura 8. Variación de la profundidad media anual de la napa freática para las Simulaciones “F” y “G” para diferentes zonas intervenidas.

Para cuantificar las áreas afectadas (entendiéndose por área afectada a aquella en donde se producen variaciones en la profundidad media anual de la napa mayores a un cierto límite) por las intervenciones presentadas en los escenarios “D”, “E” y “F” se presenta la Figura 10. En dicha figura se muestra el porcentaje de área afectada

respecto del área intervenida. Se asumen distintos límites de afectación. Para cada límite se obtienen los porcentajes de áreas con variaciones en la profundidad media anual de la napa freática mayor a ellos.

En la Figura 10a se analiza el comportamiento en toda la cuenca (con la multiplicidad de efectos originados por diferentes precipitaciones y profundidades iniciales de la napa). Vemos que el área afectada con variaciones menores a 0.25 metros es mayor que el área intervenida para cualquiera de las simulaciones. Las intervenciones de 8100 hectáreas presentan las mayores áreas afectadas (recién cuando el límite de afectación es 0.75 metros el área afectada es igual a la intervenida). Las zonas con variaciones mayores a los 2 metros son la mitad y un cuarto que el área intervenida para las intervenciones de 8100 y 2500 hectáreas respectivamente.



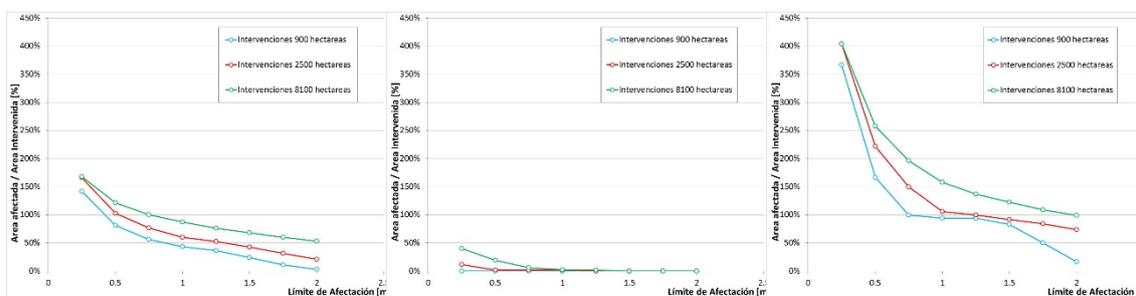
a). Simulación "F"

b). Simulación "H"

Figura 9. Variación de la profundidad media anual de la napa freática para las Simulaciones "F" (intervenciones completas) y "H" (intervenciones tipo damero)

Si el análisis lo focalizamos en las zonas 1 y 2 (Figura 10b), donde se observan las menores afectaciones de las intervenciones (Figura 5), vemos que prácticamente no existen áreas afectadas con variaciones mayores a los 0.75 metros, sin importar el tamaño de las intervenciones.

En cambio, si nos centramos en las zonas 7 y 9 (Figura 10c), donde la afectación es más importante (Figura 5) se ve que hasta límites de afectación de 1.5 metros, las áreas afectadas son mayores que las áreas intervenidas, para cualquier tamaño de intervención.



a). Todas las zonas

b). Zonas 1 y 2

c). Zonas 7 y 9

Figura 10. Área afectada.

Conclusiones

El uso de la tierra afecta directamente a la dinámica de las napas. Esta afectación, como se muestra en la Figura 6, tiene un rango muy amplio. Las variables que más influyen en dicha afectación son: (1) La profundidad de la napa y (2) las condiciones climáticas (precipitaciones y evapotranspiración).

El aumento de las áreas con producción agrícola, en detrimento de áreas ganaderas, produce un incremento generalizado del nivel de napa en toda la subcuenca.

Se verificó la existencia de efectos espaciales en la variación del nivel de la napa. El uso del suelo en un determinado lugar, influencia la napa en los alrededores.

Se podrían pensar en estrategias para mantener la napa en un rango de profundidades óptimas. Dado que como se observó, las decisiones de un productor influyen la napa de sus vecinos.

Referencias

- Abbott, M.B., Bathurst, J.C., Cunge, J.A., O'Connell, P.E. and Rasmussen, J., 1986a. An introduction to the European Hydrological System -- *Système Hydrologique Européen*, SHE, 1: History and philosophy of a physically-based, distributed modelling system. *Journal of Hydrology*, 87: 45-59.
- Abbott, M.B., Bathurst, J.C., Cunge, J.A., O'Connell, P.E., Rasmussen, J., 1986b. *An introduction to the European Hydrological System—Système Hydrologique Européen*, SHE, 2. Structure of a physically based distributed modelling system. *Journal of Hydrology* 87, 61–77.
- Badano, N., Lecertúa, E., Re, M., Re, F., Menéndez, A.N., 2008. *Modelación hidrológica integrada superficial subterránea de una cuenca de llanura extensa*. XXIII Congreso Latinoamericano de Hidráulica, Cartagena de Indias, Colombia.
- Badano, N., 2010. *Modelación hidrológica integrada en Grandes Cuencas de Baja Pendiente con Énfasis en la Evaluación de Inundaciones*. Tesis de graduación, Facultad de Ingeniería, UBA
- Donigian, A.S., Jr. Davis, H.H., Jr. 1978. *User's Manual for Agricultural Runoff Management (ARM) Model*, U.S. Environmental Protection Agency, EPA- 600/3-78-080.
- Donigian, A.S. Jr., Baker, D.A., Haith, Walter, M.F., 1983. *HSPF Parameter Adjustments to Evaluate the Effects of Agricultural Best Management Practices*, EPA Contract No. 68-03-2895, U.S. EPA Environmental Research Laboratory, Athens, GA, (PB-83-247171).
- Farr, T. G., et al., 2007, *The Shuttle Radar Topography Mission*, Rev. Geophys., 45, RG2004, doi:10.1029/2005RG000183.
- Halcrow and Partners, 1999. *“Plan Maestro Integral de la Cuenca de Río Salado”*. Ministerio de Obras y Servicios Públicos de la Provincia de Buenos Aires. La Plata, Argentina.
- Havno, K., Madsen, M. y Dorge, J., MIKE 11, 1996. *A generalized river modelling package, in Computer Models of Watershed Hydrology*, Singh, V.P., Ed., Water Resources Publications, Colorado, USA.
- Kristensen, K.J. and Jensen, S.E., 1975. *A model for estimating actual evapotranspiration from potential evapotranspiration*. Royal Veterinary and Agricultural University, *Nordic Hydrology* 6, pp. 170-188.
- Liu, Y., et al., 2008. *Linking science with environmental decision making: Experiences from an integrated modeling approach to supporting sustainable water resources management*. *Environmental Modelling & Software*, 2008. 23(7): p. 846-858.
- Nosetto, M.D., et al., 2009. *Reciprocal influence of crops and shallow ground water in sandy*

landscapes of the Inland Pampas. Field Crops Research, 2009. 113(2): p. 138-148.

Re, M., Badano, N., Lecertúa, E., Re, F., Menéndez, A.N., 2008. *Modelación hidrológica integrada de una cuenca de llanura extensa*. XVII Congreso sobre Métodos Numéricos y sus Aplicaciones, ENIEF'2008, San Luis, Argentina.

Refsgaard, J.C. and B. Storm, 1995. *MIKE SHE*, in *Computer models of watershed hydrology*, V.P. Singh, Editor 1995, Water Resources Publications. p. 809–846.

Thompson, J.R; et al., 2004. "Application of the coupled MIKE SHE/MIKE 11 modelling system to a lowland wet grassland in southeast England". Journal of Hydrology 293, 151–179.

UTN-FRA, 2007. *Plan de Desarrollo Integral del Río Salado: Estudio de Impacto Ambiental, Social y Territorial*.

Richards, L.A, 1931. *Capillary conduction of liquids through porous mediums*, Journal of Applied Physics, 1(5), 318-333

Pablo E. Garcia^{1,2}, Ángel Menéndez^{1,2}, Joaquín López Laxagüe¹, Federico Bert³,
Guillermo Podestá⁴ y Esteban Jobaggy⁵

¹ Programa Hidráulica Computacional (PHC), Laboratorio de Hidráulica, Instituto Nacional del Agua - Autop. Ezeiza-Cañuelas, Tramo J.Newbery, km 1.600, Ezeiza, Argentina.

² Laboratorio de Modelación Matemática (LaMM), Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.

³ Universidad de Buenos Aires, Facultad de Agronomía y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

⁴ University of Miami, Rosenstiel School of Marine & Atmospheric Science, Miami, USA.

⁵ Universidad de San Luis y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Mail de contacto: pabloegarcia@gmail.com

Predicción analítica, efectos, mitigación y límites de las vibraciones en viviendas causadas por acciones humanas

Juan Martín Mussat

Resumen

Algunas actividades humanas como: el movimiento sincronizado del público, las vibraciones transmitidas por el terreno debidas al tránsito, actividades de construcción, la acción de máquinas alternativas y rotativas, generan vibraciones en las estructuras, edificios e instalaciones que son motivo de innumerables reclamos, conflictos y juicios de enormes consecuencias económicas.

A pesar de la importancia de este problema, no existe en la actualidad un modelo físico-matemático que pueda predecir en todos los casos la forma de las vibraciones originadas por la actividad humana, su transmisión a través del terreno y la estructura, y sus efectos sobre las instalaciones y el confort de los habitantes.

El objeto de esta tesis es justamente el desarrollo de recomendaciones referidas a cada componente de este fenómeno, desde la caracterización de la acción dinámica a la transmisión en el terreno y la estructura, los efectos sobre los componentes y las

personas, las medidas de mitigación y los límites que podrían considerarse como admisibles para la seguridad de las instalaciones y el confort de sus habitantes.

Estas recomendaciones son de interés para la sociedad en general a la hora de medir la incidencia de las vibraciones en su accionar, personería que por su actividad genere vibraciones y entes que vigilen por la convivencia de los distintos actores. Al igual que para cualquier actividad, la difusión, a través de sus diversas formas, de las discusiones, acciones y resultados para su validación, es lo que permite involucrar a los interesados en estudios como el presente.

Propagación de ondas

La acción de una carga dinámica sobre la superficie de un semiespacio isotrópico y homogéneo genera tres tipos de ondas, dos de las cuales son volumétricas y la tercera superficial. Las primeras son la onda de compresión o principal P y la onda de corte o secundaria S. La onda superficial se conoce como onda de Rayleigh, que está dividida en componentes radiales y verticales. Esta onda es la de mayor energía de irradiación de las tres y la menor atenuación geométrica, alcanzando distancias mayores que las volumétricas.

Para tener en cuenta la disipación de energía elástica debido a pérdidas intrínsecas del material del medio en el cual se propaga la onda se considera un amortiguamiento viscoso representado mediante un modelo de Kelvin-Voigt (Kramer, 1996). El módulo de corte complejo es $G^* = G + i\omega\eta$ donde G representa el módulo de corte elástico, ω la frecuencia angular y η la viscosidad. Para un comportamiento histerético, independiente de la frecuencia (Hunt, 1991), se plantea la siguiente relación entre la viscosidad y factor de amortiguamiento ξ :

$$\eta = (2G/\omega) \xi$$

que permite reescribir el módulo de corte como $G^* = G + 2i\xi$, independiente de la frecuencia.

El campo de desplazamientos horizontal y vertical en la superficie a una distancia r y un instante t para una carga armónica de frecuencia angular ω y amplitud P se puede representar mediante las siguientes expresiones respectivamente (Balbi et al, 2014):

$$u(r, t) \cong \frac{\Omega_r^* i H}{2G^*} \sqrt{\frac{2}{\pi \Omega_r^* r}} e^{-i(\Omega_r^* r - \frac{3\pi}{4})} P e^{i\omega t}$$

$$w(r, t) \cong \frac{\Omega_r^* i K}{2G^*} \sqrt{\frac{2}{\pi \Omega_r^* r}} e^{-i(\Omega_r^* r - \frac{\pi}{4})} P e^{i\omega t}$$

donde el asterisco designa parámetros del material y de la propagación (frecuencia Ω_r^*) de valor complejo. Las constantes H y K dependen del módulo de Poisson y para amortiguamientos bajos pueden aproximarse a sus valores correspondientes al análisis elástico.

El cociente entre una distancia de interés r_1 y una de referencia r_{ref} permite ver que la atenuación geométrica y del material es de la forma: $r^{-0.5}e^{-\zeta r}$, donde el exponente representa la primera de éstas y la ley exponencial la segunda (Figura 1). En la bibliografía orientada al uso profesional, se suele caracterizar la atenuación mediante una ley de potencia, llamada pseudo-atenuación (Woods, 1997; Dowding, 2000; Jedele, 2005), que para vibraciones de banda angosta aproxima bien la atenuación en bajas frecuencias y sobreestima la correspondiente a altas frecuencias (Auersch *et al*, 2010). Sin embargo, para procesos de banda ancha la atenuación resulta del promedio de cada frecuencia, con mayor peso en las bajas, y se alcanza una buena aproximación.

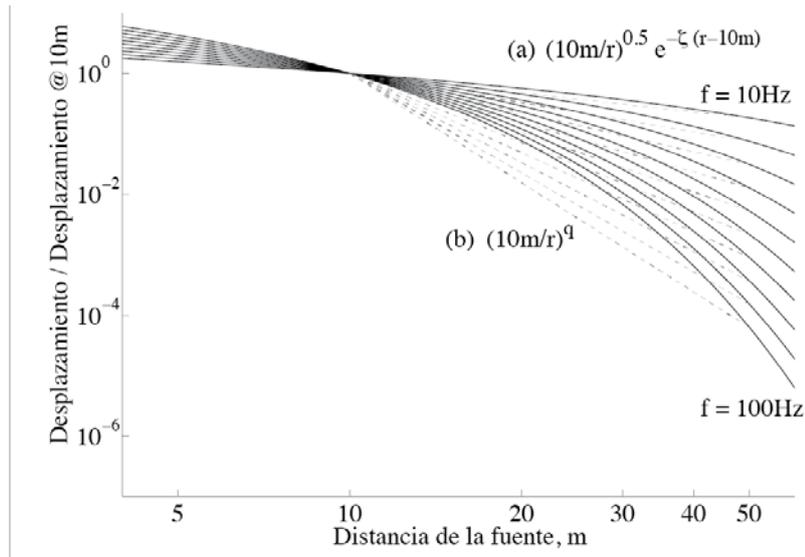


Figura 1: Leyes de atenuación para el campo de desplazamientos relativo al valor en 10m para vibraciones en el rango de 10 a 100Hz, cada 10Hz: (a) atenuación por amortiguamiento viscoso, representada en línea llena, y (b) ley de potencia referida a 50m, representada en línea punteada (Mussat *et al*, 2016).

La componente compleja de la frecuencia angular es la que interesa caracterizar para determinar la ley de atenuación correspondiente a un determinado suelo. La tasa ζ_r viene dada por:

$$\Omega_r^* = \frac{\omega}{c_r^*} = \frac{\omega - i\omega\xi}{c_r(1 + \xi^2)} = \lambda_r(\omega) - i\zeta_r(\omega)$$

donde c_r^* es la velocidad de propagación de las ondas de Rayleigh compleja (Hunt, 1991). Mediante la comparación de la contribución de energía para un cierto ancho de frecuencia E_ω del registro de vibraciones analizado se puede obtener un estimador (Mussat *et al*, 2016)

$$\zeta_r = \frac{\ln\left(\frac{E_\omega^1}{E_\omega^{ref}}\right) - \ln\left(\frac{r_{ref}}{r_1}\right)}{2(r_{ref} - r_1)}$$

y para el caso del amortiguamiento histerético, el factor de amortiguamiento resulta:

$$\frac{\zeta_r}{\omega} = \frac{\xi}{c_r(1 + \xi^2)}$$

Conociendo este valor se pueden obtener las funciones de transferencia del campo de desplazamientos.

Actividades humanas y entorno

Dada una actividad, se la caracteriza mediante parámetros que permiten describir relación con el entorno: el nivel de intensidad o amplitudes máximas, la duración y el rango de frecuencias predominantes permiten identificar actividades que generen vibraciones que se propaguen en el medio. El grado de afectación que tendrán depende de los actores involucrados y las características de las estructuras lindantes.

Al buscar darle un marco de referencia a las vibraciones causadas por el hombre, se identifican tres grupos compuestos por actores activos, semiactivos y pasivos de acuerdo al grado de participación y entendimiento del fenómeno, y percepción de las vibraciones que se originan en cada oportunidad. Los activos son los que causan la vibración, plenamente conscientes de la misma y/o tienen un interés en que se produzca. En el extremo opuesto se ubican los pasivos, ajenos a la actividad y receptores de las vibraciones en al menos uno de las siguientes formas:

- alcanzan por lo menos el umbral de perceptibilidad;
- pueden detectar la influencia de las vibraciones en el contenido, instalaciones o en elementos componentes de la edificación (tanto estructurales como no estructurales);
- su actividad se ve interrumpida por un límite de operación (funcionamiento de máquinas de precisión).

El grupo restante es consciente de la existencia de las mismas pero no origina las vibraciones y no ve afectada su actividad. Esta condición puede cambiar bajo la misma acción que origina las vibraciones, por lo que los límites con el grupo pasivo son relativos. La denominación de estos grupos tiene un justificativo económico ya que las vibraciones generadas son motivo de innumerables reclamos, conflictos y juicios de enormes consecuencias económicas.

Dado el interés por conocer el alcance de las vibraciones debido a la propagación en el suelo y su afectación, priman en el estudio los actores del grupo pasivo, ajenos a la generación de vibraciones dado que las mismas no se generan dentro de su espacio de actividad (residen, trabajan, se esparcen), pero quedan expuestos a sus efectos. Los actores activos están involucrados primordialmente en la mitigación, ya que en los casos en los que resulta posible, se busca reducir su impacto mediante la intervención sobre la fuente. Esta es alternativa a elegir por sobre la intervención en los receptores, que representa una paliación de la situación presentada.

La respuesta de las personas a las vibraciones ha sido objeto de innumerables estudios, cuyos resultados alcanzaron normativas avaladas por organizaciones de referencia (eg: Organización Mundial de la Salud; IRAM 4078 Parte I; IRAM 4078 Parte II) para discernir la incomodidad, molestia y fatiga frente a una dada exposición. Por otro lado, las edificaciones están compuestas de elementos estructurales y no estructurales, y sus instalaciones respectivas en función del uso pueden estar diseñadas para comportarse de manera adecuada bajo cierto tipo de vibraciones, pero generalmente no se tiene en cuenta las que se analizan en el presente trabajo, generadas fuera del dominio que se considera para el diseño. Las características dinámicas particulares de cada estructura y sus componentes, definidas principalmente por los períodos naturales, bajo la acción de alguna de las actividades listadas que causan vibraciones generan diferentes respuestas que pueden causar la convivencia de distintos actores de los definidos en una misma estructura. La Figura 2 ejemplifica posibles escenarios de esta interacción, donde se aprecian procesos de banda angosta y banda ancha y valores típicos de frecuencias naturales como guía (Bertero *et al.*, 2012; Bertero *et al.*, 2013; Mustar *et al.*, 2014).

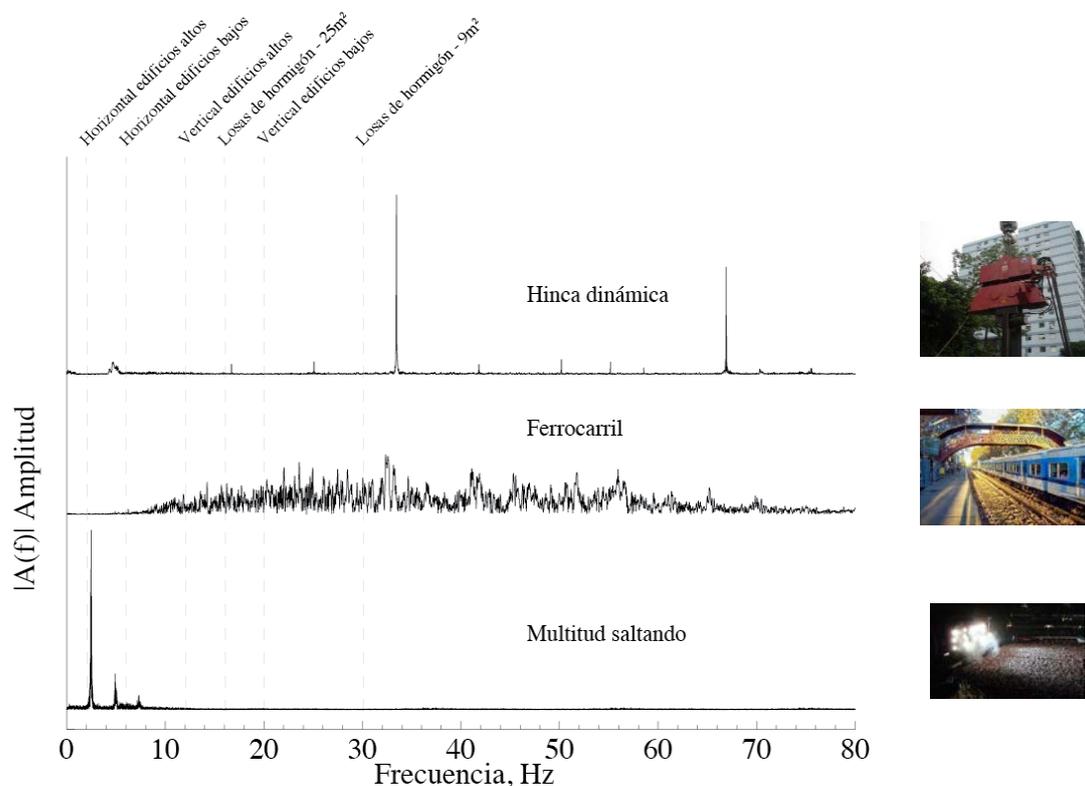


Figura 2: Espectro de mediciones realizadas sobre el suelo de distintas actividades humanas en varias campañas de medición. Se indican órdenes de valores del primer período natural de estructuras y elementos estructurales típicos de la ciudad de Buenos Aires (Mussat *et al.*, 2016).

La Figura 3 representa un caso de estudio en el cual se identifican los tres grupos presentados y la interacción entre las estructuras y la naturaleza de la excitación (Bertero *et al.*, 2013). Alrededor de la zona de generación de las vibraciones los residentes no generan comentarios pero a cierta distancia la función de transferencia de las estructuras de frecuencia natural ω_n y factor de amortiguamiento ξ_n , dada por:

$$H_n(\omega, \omega_n, \xi_n) = \frac{-L_n}{\omega_n^2 - \omega^2 + 2\xi_n\omega_n\omega i}$$

donde L_n es el factor de participación modal generalizado, genera una amplificación de las vibraciones que causa alarmas en los residentes. El nivel alcanzado es variable, dependiendo de la distancia a la fuente y el tipo de estructura.

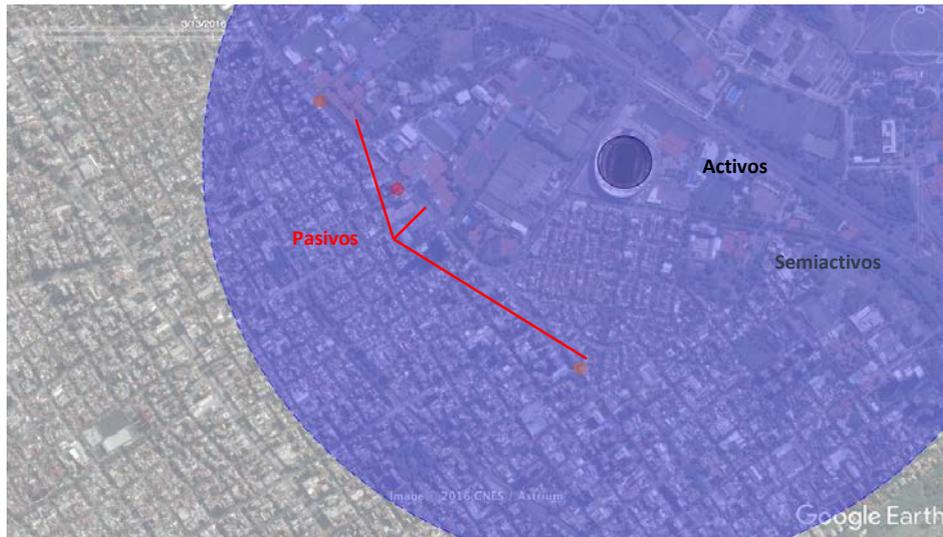


Figura 3: Impacto de las vibraciones debido al salto de espectadores en el estadio de River Plate, Ciudad de Buenos Aires. Los actores pasivos se identifican con un rango de colores de acuerdo a la intensidad respecto del umbral de percepción (cortesía de Google Earth/Image © 2016 CNES / Astrium)

Mitigación

Si bien el análisis de la generación de vibraciones y su propagación en el suelo y las estructuras admite considerar una teoría generalizada, la mitigación depende de cada caso en particular, especialmente al trabajar sobre la fuente. Para ciertas actividades, reducir las amplitudes o modificar el contenido de frecuencia implica la nulidad de las mismas ya que no son factibles bajo esas condiciones. En otras oportunidades, la duración de la actividad es tal que el recaudo resulta inviable.

La propagación de las ondas depende fundamentalmente de su contenido de frecuencia y el medio en el cual se propagan. En el campo lejano, donde prevalecen las ondas superficiales por encima de las volumétricas, la atenuación responde a las expresiones del campo de desplazamientos presentadas. Para estos casos, mediante la transformación del dominio de análisis según la escala relativa de Rayleigh (λ/D) (Santamarina, Klein and Fam, 2001), donde λ es la longitud de onda y D el tamaño efectivo de una obstrucción se puede determinar la eficacia de una medida paliativa.

Referencias

- Auersch, L. and Said, S. (2010), "Attenuation of ground vibrations due to different technical sources", *Earthq. Eng. Eng. Vib.*, 9 (3), 337-344.
- Balbi, M., Mussat, J. M. and Bertero, R. D. (2014), "Analytical and experimental study of the vibrations on ground produced by human activities", *Proc. XXIII Arg. Conf. on Struct. Eng.*, Argentine Association of Structural Engineers.
- Bertero, R. D, Mussat, J. M., Verri K. and Lehmann, A. N. (2012), "Vibrations in buildings caused by sheet pile driving in urban surroundings", *Proc. XXII Arg. Conf. on Struct. Eng.*, Argentine Association of Structural Engineers.
- Bertero, R. D., Lehmann, A. N., Mussat, J. M. and Vaquero, S. F. (2013), "Vibrations in neighborhood buildings due to rock concerts in stadiums", *J. Struct. Eng.-ASCE*, 139 (11), 1981-1991.
- Dowding, C. H. (2000), "*Construction vibrations*", C. H. Dowding, USA, 610p.
- Hunt, H. E. M. (1991), "Stochastic modelling of traffic-induced ground vibration", *J. Sound. Vib.*, 144 (1), 53-70.
- Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2005). IRAM 4078 Parte I. "*Guía para la evaluación de la exposición humana a exposiciones de cuerpo entero. Especificaciones generales*", IRAM, Buenos Aires.
- Instituto Argentino de Normalización y Certificación, IRAM 4078-2 (1990), "*Guía para la evaluación de la exposición humana a vibraciones de cuerpo entero. Estimación de la exposición humana a vibraciones continuas e inducidas por choques en edificios (1 Hz a 80 Hz)*", IRAM, Buenos Aires.
- Jedele, L. P. (2005), "Energy-Attenuation Relationships from Vibrations Revisited", chapter "Soil Dynamics Symposium in Honor of Professor Richard D. Woods", 1-14; in *GeoFrontiers 2005*, (K. H. Stoke, II, D. Anderson and E. M. Rathie), ASCE.
- Kramer, S. L. (1996), "*Geotechnical earthquake engineering*", Upper Saddle River, New Jersey, 653p.
- Mussat J., Bertero R. & Barbieri P. (2016), "Propagation and attenuation of ground vibrations due to human activities" *Proc. Sixth International Conference on Recent Advances in Geotechnical Earthquake Engineering and Soil Dynamics*.
- Mustar, J., Mussat, J. M. and Bertero, R. D. (2014), "Determination of the natural frequency and damping ratio of tall buildings due to ambient excitation", *Proc. XXIII Arg. Conf. on Struct. Eng.*, Argentine Association of Structural Engineers.
- Santamarina, J. C., Klein, K. A. and Fam, M. A. (2001), "*Soils and waves*", John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, 488p.
- Woods, R. D. (1997), "Dynamic effects of pile installations on adjacent structures", Transportation Research Board, National Academy Press, Washington D. C., 86p.

Mussat, Juan Martín; Bertero, Raúl Domingo
INTECIN – Laboratorio de Dinámica de las Estructuras (LABDIN)
Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires
Juan Martín Mussat jmussat@gmail.com

Preparación, caracterización y propiedades de nuevos materiales magnéticos de Nd-Co.

Herme, Carlos Alberto

Resumen

En la Tesis se prepararon hexaferritas de estroncio dopadas con Nd-Co, se midieron sus propiedades como absorbedoras de microondas y se desarrolló un fotocatalizador soportado sobre ellas.

Preparación y caracterización de hexaferritas de estroncio Nd-Co sustituidas

Se prepararon muestras de hexaferrita de estroncio, sustituidas con Nd y Co (en iguales porcentajes atómicos) y de composiciones nominales deficientes en hierro, por vía húmeda mediante el método de auto-combustión [1]. Para las muestras de la denominada serie **M**, cuya fórmula general es $Sr_{1-x}Nd_xCo_xFe_{11-x}O_{19}$, se siguió la reacción de síntesis por termogravimetría y calorimetría diferencial, verificándose que a la temperatura alcanzada en la combustión de los geles (~850°C) el material queda formado, ya que cristaliza la fase de la ferrita hexagonal.

Las hexaferritas obtenidas se sometieron a diferentes tratamientos térmicos y se llevó a cabo su caracterización estructural por DRX, espectroscopía Mössbauer y, en el caso de las muestras **M**, también por SEM. Se concluyó que en varias muestras, además de formarse la estructura hexagonal, aparecían fases secundarias (α -Fe₂O₃, principalmente).

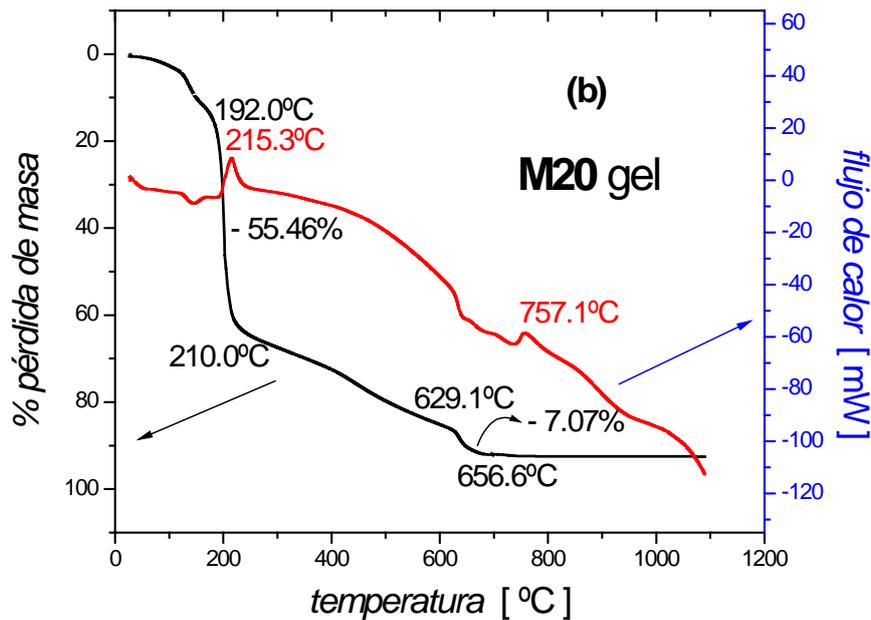


Figura 1: Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido de los precursores en la síntesis de hexaferrita de Sr sustituida con Nd-Co. Puede verse el pico endotérmico de la formación de la ferrita a 757°C.

Se relacionó la presencia o no de la fase secundaria hematita con la deficiencia de hierro en la composición nominal de partida de los seriados y con la magnitud de la sustitución x por Nd y Co. Asimismo, se verificó en las muestras **M** que era posible disminuir la proporción de fase secundaria mediante un tratamiento térmico más prolongado (12 h a 1100°C, en lugar de 2h). Con las imágenes SEM se analizó la distribución de tamaños de las partículas y su relación con la sustitución. Por espectroscopía Mössbauer se estimó el reemplazo del catión Fe^{3+} por el Co^{2+} en la red cristalina. El grado de sustitución alcanzado en el material, sin segregación significativa de fases secundarias, supera al obtenido por otros autores [2,3]

Las propiedades magnéticas de las muestras de hexaferrita de Sr sustituidas por Nd-Co fueron mejoradas por la inclusión parcial de estos cationes dopantes. La sustitución hasta el valor $x = 0,3$ puede usarse para incrementar el campo coercitivo (H_c) con una ligera disminución (6%) en la magnetización de saturación (M_s). La coercitividad aumenta desde 4930 Oe para $x = 0,0$ hasta 5480 Oe para $x = 0,2$. Las coercitividades de las muestras tratadas preparadas con una composición nominal deficiente en hierro son superiores a las de las muestras sustituidas “estequiométricas” con el mismo tratamiento térmico.

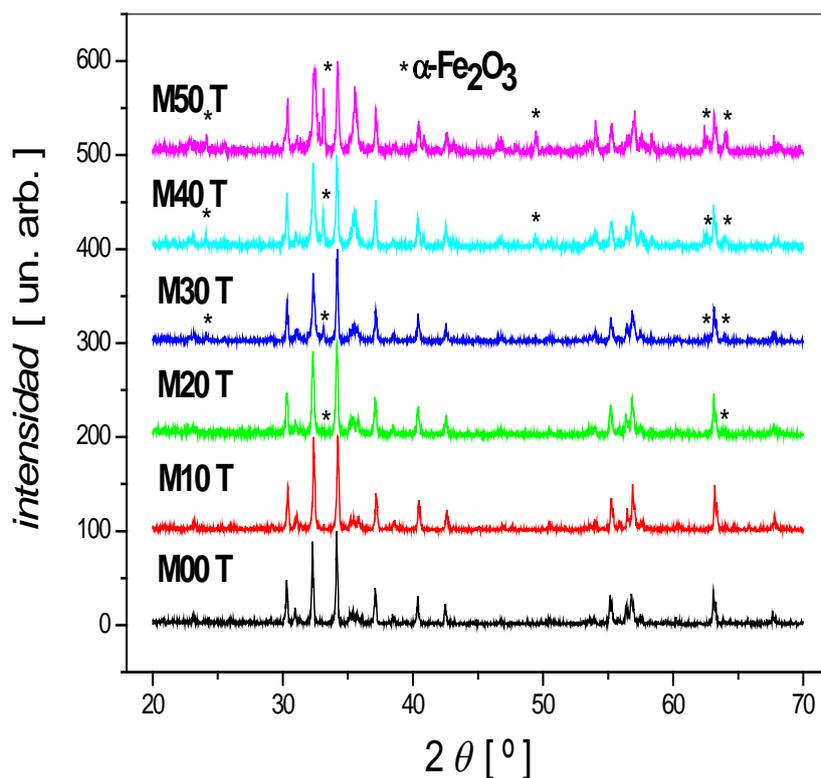


Figura 2: Difractogramas de rayos X de muestras de hexaferrita de Sr con diferentes grados de sustitución por Nd–Co. Puede verse la formación de la fase hexagonal y la presencia de hematita (*) segregada como fase secundaria. Tratamiento térmico a 1100°C por 2 horas.

La muestra **M30** presenta las mejores propiedades magnéticas, a pesar de tener una deficiencia de Fe muy considerable (8,3%). También hubo una mejora notable en las propiedades para la **M20**, con $x = 0,2$. Esta muestra tiene una H_c un 11% mayor y una M_s 6% menor respecto de la fórmula **M00**, sin sustituir con Nd–Co. Estas muestras de hexaferritas en polvo alcanzaron valores de coercitividad superiores a los obtenidos por otros autores [4,5]

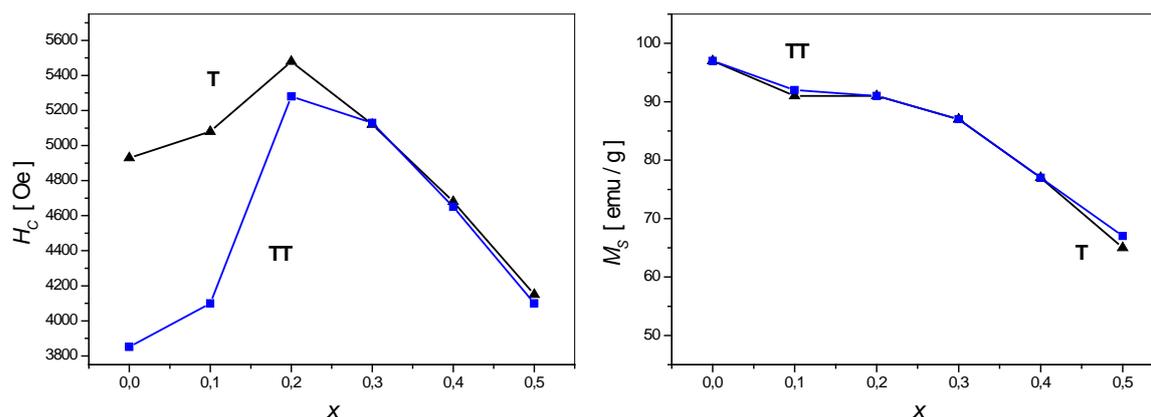


Figura 3: Mejora en las propiedades magnéticas de la hexaferrita de Sr Nd–Co sustituida. Se representan la coercitividad (arriba) y la magnetización de saturación (abajo) en función del grado x de sustitución por Nd–Co. Muestras tratadas a 1100°C por 2 h (T) y por 12 h (TT).

Fotocatálisis de la descomposición de un colorante con luz solar en solución acuosa neutra

Se emplearon suspensiones de compositas hexaferrita de Sr/ZnO en la fotocatálisis de la descomposición del azo-colorante textil *Orange II* en agua. La cinética del proceso resultó ser de primer orden, tal como lo es la fotodescomposición del colorante por óxido de zinc solo [6]. Los valores de la constante de velocidad inicial de primer orden, k_1 , se obtuvieron de las pendientes calculadas por regresión lineal a partir de los gráficos de la concentración de colorante *versus* el tiempo de exposición a la luz. También se calcularon los tiempos de vida media.

Tabla I Constantes de velocidad inicial de las reacciones fotocatalizadas estudiadas.

descripción del catalizador usado	pendiente, k_1 [min^{-1}]	$t_{1/2} = \ln 2 / k_1$ [min]
solo ZnO 100 mg/L	0,0020	345
solo ZnO 250 mg/L	0,0045	154
solo ZnO 1000 mg/L	0,0161	43,0
comp. M00 /ZnO 100 mg/L (Z00)	0,0037	187
comp. M00 /ZnO 250 mg/L (Z00)	0,0107	64,7
comp. M00 /ZnO 1000 mg/L (Z00)	0,0142	48,8
comp. M00 /ZnO 2000 mg/L (Z00)	0,0342	20,3
comp. M20 /ZnO 1000 mg/L (Z20)	0,0078	89,1

En las experiencias efectuadas se obtuvo un valor estimado de vida media ($t_{1/2}$) de 49 min para la composita preparada por recubrimiento con ZnO de la muestra de ferrita sin dopar **M00** (denominada **Z00**) y una concentración final en la suspensión de 1000 mg/L. En el caso de la composita con la ferrita dopada con Nd-Co **M20** (llamada **Z20**), dicha vida media fue mayor: 90 min. Por lo tanto, la velocidad disminuyó con respecto a una suspensión de ZnO nanoparticulado con la misma concentración aparente ($t_{1/2} = 43$ min).

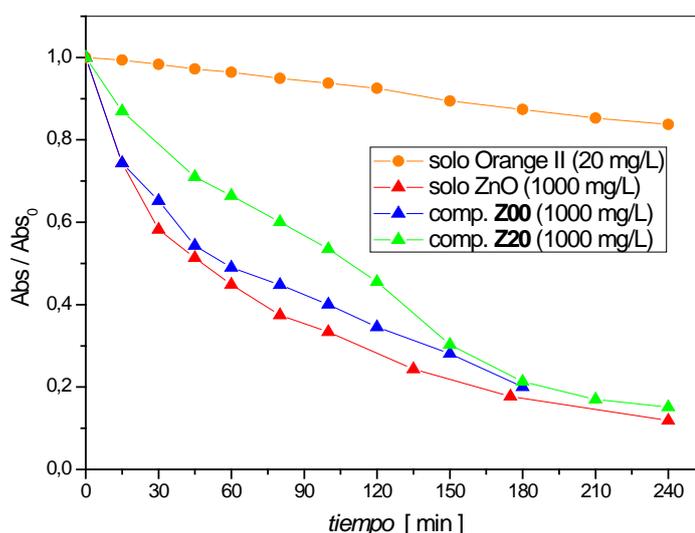


Figura 4: Cinética de descomposición de *Orange II* en solución acuosa. Absorbancia relativa del colorante *versus* tiempo a igual concentración de los fotocatalizadores en suspensión.

Sin embargo, si se tiene en cuenta que las suspensiones de las compositas tienen una masa suspendida real de fotocatalizador ZnO un 7% menor, según se calculó a partir de sus valores de magnetización de saturación (fracción en masa de ZnO igual a 0,926), se infiere que la disminución de la velocidad al usar las compositas en lugar del fotocatalizador puro es menos marcada.

Se concluye que las partículas magnéticas recubiertas resultaron ser casi tan buenas para degradar el azo-compuesto contaminante como el óxido de zinc solo utilizado en las mismas condiciones (pH \approx 7, luz solar simulada y temperatura ambiente). Además, se pudo remover las partículas de la solución acuosa con un factor de recuperación significativo, lo que permitiría su reutilización.

Las compositas de ZnO sobre hexaferrita de estroncio Nd-Co sustituida, que pueden decantarse magnéticamente, podrían contribuir a la protección del medio ambiente.

Absorción de microondas en la banda X

Los absorbentes de radiación electromagnética son de gran interés, debido a las regulaciones sobre los niveles de interferencia por equipamiento electrónico. También pueden reducir las reflexiones de radar sobre blancos militares. Por ello considero que mi Tesis hace un aporte al campo de las comunicaciones y al de la defensa.

Se prepararon nanocompositas de fases magnéticas dura y blanda $\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ / NiFe_2O_4 mediante un método de dos pasos por auto-combustión a baja temperatura. Se exploraron composiciones con distintas relaciones de masa de las fases dura y blanda. Las imágenes SEM indicaron una distribución nanométrica de los tamaños de partícula en todas las muestras.

Cuando la cantidad de la fase blanda es igual o mayor que la de la fase dura, la fase blanda crece por sobre la superficie de las nano partículas hexagonales de la hexaferrita de Sr. Para una relación $H / S \leq 1$, las nanocompositas **C55** y **C37** un comportamiento magnético similar al de una simple fase magnética, con curvas suaves de demagnetización, indicando un efectivo acoplamiento de intercambio en la interfase, lo cual resulta en una conmutación de magnetización cooperativa de las dos fases.

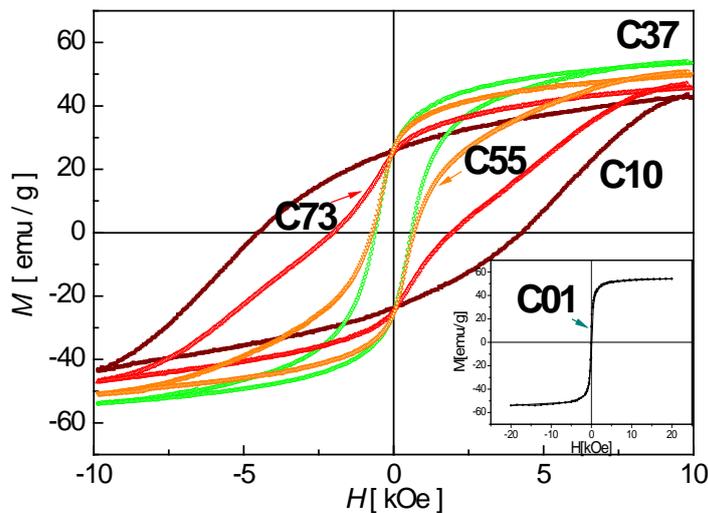


Figura 5: Ciclos de histéresis M vs H de las compositas hexaferrita de estroncio Nd–Co sustituida/ferrita de níquel. El *inset* corresponde a la ferrita blanda de Ni sola (muestra **C01**).

Dicho acoplamiento mejora la reflectividad de estas muestras. La nanocomposita con iguales cantidades de las fases dura y blanda muestra la *performance* más alta, tanto en la reflectividad como en el ancho de banda. Además de tener una muy buena respuesta para la absorción de microondas, este sistema tiene la ventaja de sintetizarse mediante un método sencillo, el cual es de bajo costo, rápido y fácil de implementar a mayor escala.

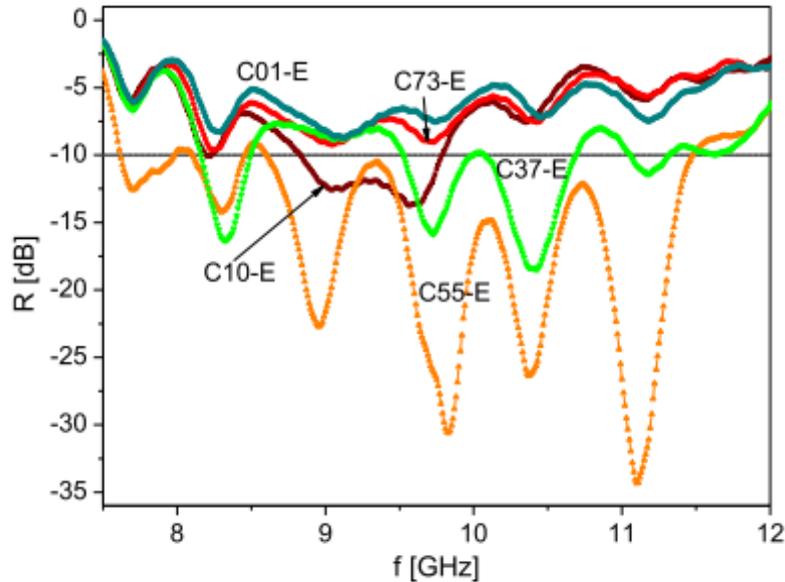


Figura 6: Reflectividad (en decibelios) de las compositas dispersadas en resina epoxi (45% en masa) en función de la frecuencia, para la banda X de microondas [7].

Estos valores de reflectividad son mejores que los obtenidos por otros autores en materiales compuestos similares [8,9].

Las nanocompositas $\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ / NiFe_2O_4 de fases dura y blanda abren la posibilidad de controlar la frecuencia de operación de microondas de estos materiales mediante la variación de la relación H/S en la composición.

Pintura inhibidora de la corrosión

La hexaferrita de estroncio actúa dentro de la pintura como un aditivo inhibidor de la corrosión, aumentando el efecto barrera del recubrimiento de resina epoxi. A partir de las observaciones de SEM/EDX se puede inferir que este efecto ocurriría debido a la formación de una cubierta pasiva de óxidos insolubles. La presencia de iones de hierro y estroncio, caracterizados por la pobre solubilidad de sus hidróxidos y/o óxidos, también sugiere este mecanismo. En el caso de la muestra **M20**, la sustitución con Nd-Co induciría la formación de compuestos con una densidad mayor, lo cual produciría una cubierta pasiva continua sobre la superficie de acero que debe ser protegida.

Los resultados de las mediciones electroquímicas refuerzan esta hipótesis, ya que la adición de la hexaferrita de Sr eleva la protección contra la corrosión del acero cuando se la compara con el recubrimiento simple de resina epoxi. Este aumento es incluso mayor en el caso de la pintura con la ferrita dopada con Nd-Co. Estas pinturas con hexaferrita modificada pueden ser aplicadas a superficies externas obteniéndose una buena protección de la corrosión, además de blindaje contra la radiación electromagnética.

Referencias bibliográficas

- [1] C.A. Herme, P.G. Bercoff & S.E. Jacobo, *Mat. Res. Bull.* **47** (2012) 3881–3887.
- [2] L. Lechevallier, J.M. Le Breton, A. Morel & P. Tenaud, *J. Magn. Magn. Mater.* **316** (2007) e109–e111.
- [3] J.F. Wang, C.B. Ponton & I.R. Harris, *IEEE Trans. Magn.* **38** [5] (2002) 2928–2930.
- [4] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu & P.D. Popa, *J. All. Compd.* **451** (2008) 492–496.
- [5] X. Liu, P. Hernández-Gómez, K. Huang, S. Zhou, Y. Wang, X. Cai, H. Sun & B. Ma, *J. Magn. Magn. Mater.* **305** (2006) 524–528.
- [6] K. Yogendra, K.M. Mahadevan, S. Naik & N. Madhusudhana, *Int. J. Env. Sci.* **1** [5] (2011) 839–846.
- [7] S.E. Jacobo, P.G. Bercoff, C.A. Herme & L.A. Vives, *Mat. Chem. Phys.* **157** (2015) 124–129.
- [8] S. Tyagi, H.B. Baskey, R.C. Agarwala, V. Agarwala & T.C. Shami, *Ceram. Int.* **37** (2011) 2631–2641.
- [9] M. Mehdipour & H. Shokrollahi, *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 043906-1–7.

Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, División Química de Materiales Magnéticos con Aplicaciones a la Ingeniería (DiQuiMMAI), Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería “Hilario Fernández Long” (INTECIN), Av. Paseo Colón 850, C1063ACV Buenos Aires, Argentina

Herme, Carlos Alberto carlosherme@gmail.com

Simulación termo-mecánica del enderezado en la colada continua: cuantificación del riesgo de falla y propuesta de enderezado continuo

Guillermo Poltarak, Sergio Ferro

Resumen

En la tesis, se desarrolla una metodología para determinar riesgos de fisuración en barras de acero durante el proceso de enderezado en la colada continua. Esta metodología consiste en la simulación termo-mecánica de barras en solidificación, seguida de la codificación de criterios de falla interna y superficial. Luego, se lleva a cabo un análisis de sensibilidad modificando tanto la geometría de la máquina como parámetros operativos. Por último, se contrastan resultados del modelo con mediciones para evaluar su predictibilidad.

Existen escasos antecedentes aplicados al colado de barras de sección circular, tales como las estudiadas en la Tesis. Asimismo, la formulación desarrollada para el enderezado continuo es lo suficientemente flexible como para aplicarse, no solo al diseño de máquinas nuevas, sino a la modificación de máquinas existentes. El tema de Tesis representa una innovación en los campos científico y tecnológico, al proveer de herramientas de análisis orientadas tanto a la mejora en la calidad del producto como a la productividad de una acería. Los resultados del estudio se aplican a casos concretos de modificaciones industriales y cambios en las prácticas operativas de distintas plantas del mundo.

Introducción

La colada continua es un proceso industrial a través del cual el acero solidifica en forma de barras o planchones. El acero fundido se vierte en un molde de cobre, en contacto con el cual se comienza a formar una cáscara sólida. Esta barra se extrae mediante rodillos, se enfría con sprays de agua y finalmente se corta. El proceso de enderezado que tiene lugar al pasar de una barra originalmente curva a una recta puede provocar fisuras internas o superficiales. La simulación de este fenómeno cobra relevancia cuando se diseña o modifica una enderezadora, y cuando se hacen cambios en las prácticas operativas.

Los objetivos de esta investigación son adaptar un modelo termo-mecánico para el enderezado de barras de sección circular, compilar y codificar indicadores de fisuración, contrastar los resultados con mediciones empíricas, proponer una geometría optimizada que minimice el riesgo de falla, y aplicar los resultados para controlar la calidad en incrementos de productividad.

Proceso de enderezado

Existen distintos tipos de máquina de colada continua. La máquina horizontal, si bien requiere poca altura de construcción, necesita de un aporte de energía para extraer las barras. Además, la solidificación en un molde horizontal acarrea complicaciones para secciones grandes. Este tipo de máquina se utiliza para planchones de poco espesor y aleaciones no ferrosas. La máquina vertical hace uso del peso del acero producido para extraer las barras, es decir que no necesita energía adicional para este fin. Las desventajas de estas máquinas es que requieren de una gran altura de construcción (alrededor de 30 m), y de complejos mecanismos de evacuación de barras para pasar de la barra colada (vertical) a la barra almacenada (horizontal). En general se materializan con una parte enterrada, y la velocidad de colada se encuentra limitada por la altura disponible. Las máquinas curvas reúnen virtudes de las máquinas horizontales y de las verticales: hacen uso del peso del acero para extraer las barras, no necesitan de una altura de construcción excesiva (alrededor de 15 m) ni de complejos mecanismos de evacuación. La desventaja de este tipo de máquinas es que la barra debe pasar de una forma originalmente circular a una forma final recta. Este proceso se denomina "enderezado".

Las máquinas de colada continua de barras redondas parten generalmente de un plano de colada horizontal, donde se ubica el molde de cobre que ya tiene la curvatura del primer sector circular. El radio de este sector definirá la deformación final en la barra,

$$\varepsilon_{sf} = \frac{1}{R_0} \frac{d}{2} \quad (\text{ec. 1})$$

donde ε_{sf} es la deformación superficial final, d es el diámetro de la barra y R_0 es el primer radio de la máquina. De la ec. 1 podemos deducir que, cuanto más grande sea el radio de la máquina, menor será la deformación final en la barra. Pero al incrementarse este radio, aumenta consecuentemente el costo de la planta, al requerirse una mayor altura de construcción. Al salir del sector curvo, la barra pasa por las jaulas extractoras, cuyas funciones son enderezarla, evitar su deslizamiento y controlar la velocidad de colada.

Antiguamente, las máquinas se construían con un único radio, es decir que la barra se enderezaba abruptamente en un punto, generándose una alta velocidad de deformación, crítica para el material. Estos cambios bruscos de curvatura deben minimizarse. Una posibilidad es emplear múltiples puntos de enderezado, distribuyendo entre ellos el salto entre las curvaturas original y final. Las deformaciones parciales en cada cambio de curvatura serán entonces:

$$\varepsilon_{s n} = \left(\frac{1}{R_{n-1}} - \frac{1}{R_n} \right) \frac{d}{2} \quad (\text{ec. 2})$$

donde $\varepsilon_{s n}$ es la deformación superficial parcial en el punto de enderezado n , ubicado al pasar del radio R_{n-1} al radio R_n .

Si bien la deformación final coincidirá con la calculada en la ec. 1, el hecho de distribuir el salto de curvatura generará menores velocidades de deformación. Tanto la curvatura como la deformación pueden estimarse en base a expresiones analíticas simples. El cálculo de la velocidad de deformación es más complicado puesto que se necesita conocer la distribución exacta de las deformaciones a lo largo de la barra o, lo que es equivalente, asumir una ley de variación de la curvatura. En la Tesis, se ha empleado un modelo termo-mecánico con el cual se pueden calcular tanto deformaciones como velocidades de deformación. Este modelo se detalla en el apartado 3.

La velocidad de deformación puede reducirse aún más si se continúan agregando radios de enderezado. La condición ideal se da cuando la curvatura disminuye de manera lineal, sin discontinuidades. En ese caso, estamos en presencia del “enderezado continuo”. El eje de la barra llega al punto de enderezado con un radio R_0 , y luego va aumentando el radio de manera gradual hasta llegar a enderezarse (radio infinito). Existen diversas alternativas para el abordaje analítico del enderezado continuo [1-3]. Se encuentra actualmente en desarrollo la formulación definitiva que se adoptará en la Tesis.

Metodología de simulación

Modelo térmico

La simulación térmica se lleva a cabo con un modelo desarrollado *in-house* que resuelve la transferencia de calor en la barra [4], asumiendo que la conducción en la dirección longitudinal es despreciable frente a la que se produce en la dirección radial. Por ende, el dominio de cálculo es una sección transversal que circula a lo largo de la colada, en la que se resuelve la ecuación de transferencia de calor transitoria bidimensional, cuyas condiciones de contorno vienen dadas por la condición inicial de temperaturas en el menisco, correspondiente al acero líquido, el flujo de calor impuesto en el molde (enfriamiento primario), convección y radiación con el ambiente. El modelo considera cambios de fase y variación de los parámetros con la temperatura. No se tienen en cuenta pérdidas de calor en el contacto entre barra y rodillos ni radiación entre barras.

Modelo mecánico

La simulación mecánica se lleva a cabo mediante un modelo euleriano tridimensional de elementos finitos [5] que considera al metal como un fluido visco-plástico. Se

modelan distintas fases del material, tales como el acero líquido, la zona “mushy”, el material sólido y el aire al cambiar el valor de la viscosidad a lo largo de la barra. La malla permanece fija mientras que la superficie libre del material queda definida por una variable auxiliar llamada pseudo-concentración.

En este modelo se emplea una ley de material propuesta por Kozlowski [6] para el rango austenítico, es decir, cuando las temperaturas son inferiores a la temperatura correspondiente a un contenido de 10% ferrita, y una ley propuesta por Thomas [7] para el rango ferrítico, es decir, cuando la temperatura es mayor a dicho valor. El campo de temperaturas calculado en el inciso anterior se ingresa al modelo mecánico como dato de entrada. Las temperaturas de solidus, liquidus, y cambios de fase se extraen de un modelo de segregación desarrollado previamente [8], en función de la composición química de cada acero. En este trabajo no se tiene en cuenta el efecto de las deformaciones térmicas.

Mecanismos de falla

Fisuración interna

Las fisuras internas son defectos que se forman en el frente de solidificación cuando éste se ve sometido a esfuerzos de tracción. El objetivo de los criterios de fisuración en caliente es cuantificar el riesgo de falla que atraviesa la barra en una situación operativa determinada. Si bien puede encontrarse una variedad de criterios en la literatura, la mayoría de los autores coincide en afirmar que la fisuración en caliente tiene lugar cuando la deformación efectiva supera un determinado valor crítico, el cual es función de la composición química y de la velocidad de deformación. Won [9] propuso una expresión analítica,

$$\varepsilon_c = \frac{\varphi}{\Delta T_B^n \dot{\varepsilon}^m} \quad (\text{ec. 3})$$

donde ε_c es la deformación crítica, ΔT_B es el rango frágil de temperaturas, $\dot{\varepsilon}$ es la velocidad de deformación, y φ , n y m son constantes de ajuste. Este rango ΔT_B está comprendido entre las temperaturas de ductilidad nula ZDT , correspondiente a una fracción sólida de 1.0, y la temperatura en la que el líquido no puede penetrar entre dendritas LIT . Estas temperaturas varían en función de la composición del acero y se encuentran entre los 1400 y 1500 °C. Cualquier tracción que reciba el material en esta fase tendrá altas posibilidades de generar una fisura que no pueda ser rellenada con acero líquido.

La deformación efectiva para la formación de fisuras ε_e es aquella que tiene lugar entre las temperaturas ZDT y la temperatura de resistencia nula ZST , correspondiente a una fracción sólida de 0.8 [10]. Deformaciones que se produzcan fuera de este rango no generarán riesgo de fisuración en caliente dado que, si el material está más caliente que ZST la deformación será absorbida por el líquido, y si el material está más frío que ZDT habrá solidificado completamente, en una fase que puede deformarse de manera dúctil. Por último, calculamos el indicador de riesgo de falla interna haciendo

$$L_{int} = \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_c} \quad (\text{ec. 4})$$

Aquí, si $L_{int} > 1$, las deformaciones en la barra han superado a la deformación crítica y por ende hay alto riesgo de fisuración, mientras que valores de $L_{int} < 1$ indican bajo riesgo de fisuración.

Fisuración superficial

Los mecanismos de fisuración predominantes en el acero sólido entre los 700 y 1000 °C se originan en la precipitación de ferrita en los bordes de grano. Esta fase más blanda promueve fisuras intergranulares, efecto que se ve incrementado al incorporarse aleantes como niobio y vanadio, y que macroscópicamente se manifiesta como una pérdida de ductilidad. El ensayo de reducción de área en función de la temperatura (ensayo RA-T) permite medir este fenómeno, y consiste en someter una probeta a tracción y registrar la sección final que queda luego de la rotura, manteniendo controladas temperatura y velocidad de deformación. La deformación crítica que el material es capaz de absorber antes de la rotura se encuentra estrechamente relacionada con la reducción de área.

Schwerdtfeger [11] desarrolló un criterio de falla que, basándose en la información provista por ensayos RA-T, determina la deformación crítica que el material es capaz de resistir. Para la tesis, se llevaron a cabo ensayos de laboratorio que permitieron ajustar curvas RA-T para aceros de composiciones específicas. Particularmente, se ensayaron aceros al niobio, titanio y vanadio, analizando la influencia de estos micro-aleantes en el pozo de ductilidad. Una vez que obtenemos la función de ajuste RA-T para el grado de acero en estudio, Schwerdtfeger propone calcular la deformación crítica que el material puede resistir sin fisurarse haciendo,

$$\varepsilon_c = \frac{0.4}{f_{grain} f_{segreg} f_{notch}} \frac{RA}{100} \quad (\text{ec. 5})$$

donde f_{grain} , f_{segreg} y f_{notch} son parámetros que dependen del tamaño de grano, segregación de solutos en borde de grano y marcas de oscilación, y RA es la reducción de área en cada punto. Finalmente, se calcula una “integral de daño” que tiene en cuenta el daño acumulado que va recibiendo cada fibra de la barra,

$$L_{sup} = \sum_{i=1}^n \frac{|\Delta\varepsilon_i|}{\varepsilon_{c_i}} \quad (\text{ec. 6})$$

donde $i = 1, 2, \dots, n$ representa cada instante de tiempo, $|\Delta\varepsilon_i|$ es el incremento en la deformación en el instante i , y ε_{c_i} es la deformación crítica que el material es capaz de resistir en ese mismo instante, de acuerdo a la ec. 5. Análogamente a lo descrito en el punto anterior para fisuración interna (ec. 4), si L_{sup} alcanza el valor de 1 hay riesgo de fisuración superficial.

Mediciones experimentales

Con el objetivo de ajustar las leyes constitutivas, se llevaron a cabo ensayos de tracción a alta temperatura en una máquina Gleeble. A su vez, para calibrar y validar los criterios de fisuración, se hicieron mediciones de reducción de área a distintas temperaturas y velocidades de deformación, se analizaron macroataques de muestras fisuradas y la morfología de fisuras para determinar en qué momento de la colada tuvieron lugar [12]. Los resultados de estas mediciones están en preparación.

Trabajos futuros

Se contempla analizar resultados de mediciones de ductilidad en distintos aceros, concluir la formulación del enderezado continuo para la modificación de máquinas existentes, y hacer un análisis de sensibilidad para distintos casos industriales.

Bibliografía

- [1] R.L. Levien: "The Euler spiral: a mathematical history", Tech Report EECS-2008-11, UC Berkeley, 2008.
- [2] H.P. Moreton: "Minimum Curvature Variation Curves, Networks and Surfaces for Fair Free-Form Shape Design", PhD thesis, University of California, Berkeley, Berkeley, California, 1992.
- [3] R.L. Levien: "Interpolating Splines: Which is the fairest of them all?", Computer-Aided Design & Applications, 6(1-4), 2009.
- [4] M. Gonzalez, M.B. Goldschmit, A.P. Assanelli, E.N. Dvorkin, E. Fernández Berdaguer: "Modeling of the solidification process in a continuous casting installation for steel slabs", Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 34, num. 4 (2002), p. 455-473.
- [5] E.N. Dvorkin, R.G. Toscano: "A new rigid-viscoplastic model for simulating thermal strain effects in metal forming processes", Int. J. for Numerical Methods in Engineering, num. 58 (2003), p. 1803-1816.
- [6] P.F. Kozlowski, B.G. Thomas, J.A. Azzi, H. Wang: "Simple constitutive equations for steel at high temperature", Metallurgical Transactions A, vol. 23A (1982), p. 903-918.
- [7] C. Li, B.G. Thomas: "Thermomechanical Finite-Element Model of Shell Behavior in Continuous Casting of Steel", Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 35B, num. 6 (2004), p. 1151-1172.
- [8] C. Cicutti, R. Boeri: "Analysis of solute distribution during the solidification of low alloyed steels", Steel Research International, vol. 77, num. 3 (2006), p. 194-201.
- [9] Y.M. Won, T.J. Yeo, D.J. Seol, K.H. Oh: "A new criterion for internal crack formation in continuously cast steels", Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 31 (2000), p. 779-794.
- [10] A. Yamanaka, K. Nakajima, K. Okamura: "Critical strain for internal crack formation in continuous casting", Ironmaking and Steelmaking, vol. 22, num. 6 (1995), p. 508-512.
- [11] K. Schwerdtfeger, K.H. Spitzer: "Application of Reduction of Area-Temperature Diagrams to the Prediction of Surface Crack Formation in Continuous Casting of Steel", ISIJ International, vol. 49, num. 4 (2009), 512-520.

[12] G. Poltarak, S. Ferro, C. Cicutti: "Estimation of Internal Cracking Risk in the Continuous Casting of Round Bars", *Steel Research International*, vol. 87 (2016), DOI: 10.1002/srin.201600223.

Poltarak, Guillermo¹⁻²; Ferro, Sergio¹⁻²

1-Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires;

2-Tenaris Siderca - Centro de Investigación Industrial

Guillermo Poltarak gpoltarak@gmail.com

Aplicaciones de la Termodinámica de Procesos Irreversibles al Desarrollo de Modelos de Interés en Ingeniería Química y de Materiales.

Diego Kingston

El Método de Minimización de Generación de Entropía.

Desde el nacimiento de la Termodinámica a finales del siglo XVIII surgieron interrogantes respecto de la capacidad de transformar una forma de energía en otra y, dado que se sabe que es imposible convertir íntegramente calor en trabajo [1], cuál es la mayor eficiencia con la cual se puede realizar dicho cambio entre una forma y otra, entendida como cantidad de trabajo obtenida por cantidad de calor invertida. El trabajo de Carnot [2] demostró que para una máquina que opera entre dos temperaturas, una actuando de fuente de energía (T_H) y la otra, menor (T_C), de sumidero, hay una eficiencia máxima, alcanzable cuando la transformación es reversible, dada por la célebre expresión $\eta=1-T_C/T_H$. Desde entonces, la pregunta sobre la eficiencia de los procesos ha estado presente y ha cobrado importancia cada vez que se ha visto una escasez de recursos, de modo de lograr el máximo aprovechamiento de los mismos. A modo de ejemplo, la crisis del petróleo de 1973 dio nacimiento a la Termodinámica en Tiempo Finito (Finite-Time Thermodynamics, FTT), la cual buscó desde sus orígenes optimizar los procesos reales, bajo restricciones de tiempo y espacio en el cual deben ocurrir las transformaciones [3,4,6]. Recientemente, el creciente consumo de energía y la preocupación por la emisión de gases de efecto invernadero, junto con las crecientes presiones para lograr un uso racional de los recursos y un desarrollo sustentable han revitalizado el tema [5]. Desde la primera publicación en el tema en 1977 al año 2011 se han realizado 597 publicaciones, y muchas más dentro del mismo objetivo aunque

con otro nombre [6]. Es importante notar que el objetivo de FTT es mucho más amplio que aquel de maximizar la eficiencia, ya que se trata de un método de optimización de sistemas reales [6]. El principal problema asociado a la eficiencia de los procesos venía de la imposibilidad de cuantificar las pérdidas y establecer las causas de la irreversibilidad, cuestión resuelta a partir de la introducción de la Segunda Ley y su análisis [7].

La Segunda Ley de la Termodinámica afirma que, en todo proceso irreversible, se genera entropía [8]. Existen diversas transformaciones posibles para lograr un determinado objetivo (por ejemplo, obtener una dada producción de un producto químico, generar trabajo) y, sin embargo, no todas producen la misma cantidad de entropía para lograrlo [10,11]. En breve veremos que la generación de entropía está vinculada profundamente con el trabajo útil destruido, relación de gran importancia para la ciencia de la Termodinámica [9]. En otras palabras, el grado de irreversibilidad (o disipación de trabajo útil) para lograr una transformación depende de la secuencia utilizada. Por lo tanto, resulta posible escoger algún proceso que logre el objetivo planteado, con las restricciones impuestas por otros factores, como económicos, técnicos, sociales, y que lo haga con la menor pérdida de trabajo útil, es decir, más eficientemente. Desde un punto de vista de la conservación de la energía, una dada cantidad de calor o de trabajo es indistinta (en tanto balance de cantidades), pero es un hecho bien conocido que todo trabajo puede convertirse íntegramente en calor, aunque no el proceso inverso, esto es, que el calor no puede utilizarse para obtener la misma cantidad de trabajo. Puesto en términos más simples, si bien existen muchas formas de energía y son todas equivalentes en un sentido de conservación, desde un punto de vista de la Segunda Ley tienen una diferente calidad, en tanto no se pueden convertir íntegramente en otras formas. Antes de continuar con nuestra digresión, presentaremos un resultado fundamental para lo que sigue, el teorema de Guoy-Stodola. De acuerdo al mismo, existe una relación de proporcionalidad directa entre la potencia perdida y la generación de entropía. Para demostrarlo, haremos uso de las ideas de Bejan [9], considerando un sistema abierto, el cual se encuentra en contacto con múltiples reservorios de temperatura y la atmósfera (desde aquí, se tomará alrededores y atmósfera como sinónimos), la cual se comporta como un reservorio a temperatura T_0 y presión p_0 .

Teorema (Guoy-Stodola): consideremos un sistema que evoluciona entre dos estados A y B. El trabajo obtenido por cualquier evolución es siempre menor o igual que el trabajo obtenido por una evolución reversible (entendido en el sentido de valor absoluto) y la diferencia entre ambos es proporcional a la entropía generada por la transformación irreversible.

Demostración:

Empleando los balances de energía y entropía, se tiene que:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=0}^n \dot{Q}_i + \dot{W} + \sum_{j,entrada}^{n_e} \dot{m}_j h_j^0 - \sum_{k,salida}^{n_s} \dot{m}_k h_k^0 \quad (1)$$

$$\dot{S}_{gen} = \frac{dS}{dt} - \sum_{i=0}^n \frac{\dot{Q}_i}{T_i} - \sum_{j,entrada}^{n_e} \dot{m}_j s_j + \sum_{k,salida}^{n_s} \dot{m}_k s_k \geq 0 \quad (2)$$

Se puede plantear la necesidad de hacer cambios en la configuración de sistema; entre dichos cambios, pero los que son de interés para la Ingeniería son aquellos que logran maximizar el trabajo extraíble del sistema. Dado que la ecuación (1) representa un balance de energía, una variación en la potencia debería verse en la variación de al menos uno de los restantes términos de dicha expresión [9]. Supongamos que solamente varía el calor intercambiado con la atmósfera, de modo tal que la potencia se maximiza, es decir, los otros términos del balance han sido determinados por condiciones del diseño. La asignación de una temperatura fija a la atmósfera es consistente con su mayor capacidad para actuar como fuente o sumidero de energía casi ilimitado. Despejando el calor intercambiado por la atmósfera en (2) y reemplazando la expresión en (1) se ve la relación entre trabajo útil y generación de entropía:

$$-\dot{W} = -\frac{d}{dt}(E - T_0S) + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i + \sum_{j, entrada}^{n_e} \dot{m}_j (h_j^0 - T_0s_j) - \sum_{k, salida}^{n_s} \dot{m}_k (h_k^0 - T_0s_k) - T_0\dot{S}_{gen}$$

Dado que la producción de entropía es siempre "no negativa", los primeros cuatro términos representan una cota superior para el trabajo útil, es decir,

$$-\dot{W} \leq -\frac{d}{dt}(E - T_0S) + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i + \sum_{j, entrada}^{n_e} \dot{m}_j (h_j^0 - T_0s_j) - \sum_{k, salida}^{n_s} \dot{m}_k (h_k^0 - T_0s_k) \quad (3)$$

Dicho límite se obtendría trabajando en condiciones de reversibilidad, es decir, en condiciones de generación de entropía nula. La expresión (3) puede reescribirse como:

$$\dot{W} = \dot{W}_{rev} + T_0\dot{S}_{gen} \quad (4)$$

El trabajo perdido se define como la diferencia entre el trabajo obtenido en una situación dada y máximo trabajo extraíble, resultando,

$$W_{perdido} = T_0S_{gen} \quad (5)$$

□

El teorema anterior nos muestra que siempre que tengamos una evolución irreversible habrá una pérdida de trabajo útil. El problema de máxima eficiencia queda entonces resuelto empleando únicamente evoluciones reversibles entre los estados inicial y final; sin embargo, dichas transformaciones representan un límite teórico, involucrando cambios cuasiestáticos (a través de sucesivos estados de equilibrio, con fuerzas impulsoras infinitesimales) y la solución propuesta es, desde un punto de vista técnico y económico, inaceptable [11,12]. En efecto, la forma de aproximarse a una transformación cuasiestática sería en el límite de fuerzas impulsoras infinitesimales, con lo cual el tamaño físico de los equipos y los tiempos de espera resultarían prohibitivos.

El resultado de Carnot daba la máxima eficiencia para transformar calor en trabajo mecánico, sin importarle el tiempo necesario para lograr el objetivo, es decir, su problema de optimización era lograr el máximo trabajo entre dos fuentes de a diferentes temperaturas, independientemente del tamaño o tiempo necesario para lograrlo. Curzon y Ahlborn [6,13], considerando que el calor se transmite a una velocidad finita entre los

reservorios, obtuvieron la máxima eficiencia para una máquina de Carnot que opera en condiciones de máxima potencia, siendo esta $\eta_{MP}=1-(T_C/T_H)^{1/2}$; como el cociente de temperaturas es siempre menor que la unidad, la eficiencia resulta menor que la obtenida por Carnot. El resultado anterior es importante puesto que sirvió como inspiración para FTT, además de revelarnos que, para lograr un cierto objetivo dentro de un tiempo (o espacio) finito, hay un costo extra que pagar [6]. Asimismo, podemos señalar que dicha eficiencia no depende de la velocidad con la que se desarrollan los procesos (es independiente de las resistencias a la transferencia de calor) y solamente depende de las fuentes de temperatura; en otras palabras, la pérdida aparece por el hecho de que el proceso transcurre a una velocidad no nula, pero la posición de dicho óptimo no depende de qué tan rápido ocurran los procesos.

Otro punto importante de destacar es que, en el caso de FTT, la elección de la función objetivo es crucial y es la principal distinción con la Termodinámica de procesos reversibles [6]. En esta última, al no existir pérdidas, todas las funciones son óptimas al mismo tiempo, mientras que para la primera puede no ser el caso; la operación adecuada de un equipo dependerá de si se quiere máxima eficiencia, máxima potencia, mínima producción de entropía, etc.

La Termodinámica moderna aborda los problemas de optimización en Ingeniería con dos enfoques distintos [9]. El primero de ellos es conocido en la literatura como Análisis Exergético (EA o Análisis de Disponibilidad) y consiste en el uso simultáneo de las dos primeras leyes de la Termodinámica con el propósito de analizar el desempeño de los procesos en el límite de la reversibilidad y cuantificar, posteriormente, el apartamiento de este límite [9]. El segundo de ellos es conocido como minimización de la generación de entropía (EGM u Optimización Termodinámica), el cual consiste en combinar los principios de Termodinámica con los de los Fenómenos de Transporte [9], es decir, utiliza los fundamentos de la Termodinámica de Procesos Irreversibles. Se trata de un método que busca modelizar y optimizar equipos y procesos reales y se diferencia de EA en que [9]:

- i. Utiliza un modelo realista del sistema.
- ii. Se construye una expresión para la producción de entropía dentro de dicho sistema.
- iii. Minimiza dicha generación.

Por la descripción hecha del objetivo, EGM resulta en un caso particular dentro del área de trabajo de FTT [6], utilizando como función a optimizar la generación total de entropía; sin embargo, ha habido en los últimos años bastante controversia y un agitado debate entre miembros de cada uno de los enfoques [14], particularmente el sector más ligado a problemas de Ingeniería atacando los modelos “sobresimplificados” de los físicos.

Dentro de la generación de entropía se encuentran todos los procesos irreversibles que ocurren en el sistema, como, por ejemplo, transferencia de energía, de materia, de cantidad de movimiento (fricción), debido a reacciones químicas, campos electromagnéticos, etc. Los efectos de cada uno de estos fenómenos pueden estar en competencia entre sí (podría ser que la fricción aumente mientras se incrementa la longitud del sistema, aunque la producción debida a la transferencia de calor disminuya) y que, cuando se realice la optimización, se deba tomar el compromiso de aumentar la contribución de alguno, en pos de disminuir en mayor medida la de otro [9].

Resulta claro de la ecuación (5) que el trabajo obtenido y la pérdida de trabajo útil dependen del camino (esto es, del diseño, construcción y funcionamiento del sistema y su interacción con los alrededores) [9-10]. Con base a lo anterior es posible definir la eficiencia según la Segunda Ley, que, para un proceso que entrega trabajo útil es,

$$\eta_{SL} = \frac{W}{W^{rev}} = \frac{W^{rev} + T_0 S_{gen}}{W^{rev}} = 1 + \frac{T_0 S_{gen}}{W^{rev}} \leq 1 \quad (6)$$

Algunos ejemplos donde se ha aplicado la metodología de manera satisfactoria al campo de la Ingeniería Química incluyen a Månsson y Andresen [15] y Nummedal y colaboradores [16], quienes estudiaron un reactor para producción de amoníaco, Kjelstrup y colaboradores han analizado la producción de entropía en la síntesis de metanol [17], un convertidor de dióxido de azufre [18-21], un reformador de vapor [22], una planta deshidrogenadora de propano [23] y han obtenido resultados bastante generales caracterizando el estado de mínima producción de entropía y métodos numéricos para lograr dicha tarea [16-23]. Recientemente, Kingston y Razzitte [24] han estudiado la generación de entropía en los modelos ideales de reactores (tanque agitado continuo (CSTR) y flujo pistón (PFR)), demostrando que, en condiciones isotérmicas y con una producción fija, un CSTR tiene una menor producción de entropía que un PFR.

Aplicaciones al Diseño de Reactores Químicos

Planteo del problema

Para demostrar el uso del método, trataremos de optimizar un reactor isotérmico dentro del cual se produce una reacción endotérmica reversible, según los autores han realizado en una publicación previa [24]. Las condiciones del modelo son,

- i. Estado estacionario
- ii. Reacción Endotérmica reversible en fase gaseosa, $X=Y$
- iii. No hay pérdida de carga en el reactor. La presión es de 100kPa
- iv. Cada sección es isotérmica
- v. Las corrientes de servicio para calentamiento tienen temperaturas de 400, 450, 500 y 550 K y la diferencia mínima de temperaturas admisible es 10K.

El punto de partida es las ecuaciones de conservación [25],

$$F_k = F_k^0 + \alpha_k \epsilon \quad (7)$$

$$\frac{dF_k}{dV} = \alpha_k r \quad (8)$$

$$F_k^{out} - F_k^{in} = \alpha_k r V \quad (9)$$

Donde F_k es el flujo molar del componente k, r es la velocidad de reacción, V es el volumen, α_k es el coeficiente estequiométrico y ϵ es el avance de reacción; el superíndice "0" denota las condiciones de entrada. En términos del avance de reacción, la ecuación de conservación de materia es para el reactor flujo pistón,

$$\frac{d\epsilon}{dV} = r \quad (10)$$

Mientras que para el reactor tanque agitado continuo,

$$\epsilon^{out} - \epsilon^{in} = rV \quad (11)$$

La generación de entropía dentro del sistema debida a la reacción química se expresa,

$$\frac{dS_{rxn}^{irr}}{dt} = \int \frac{A}{T} r dV \quad (12)$$

Siendo A la afinidad de reacción [7].

Nuestra propuesta consiste en disminuir la generación de entropía del reactor dividiéndolo en dos secciones isotérmicas, según puede verse en la siguiente figura,

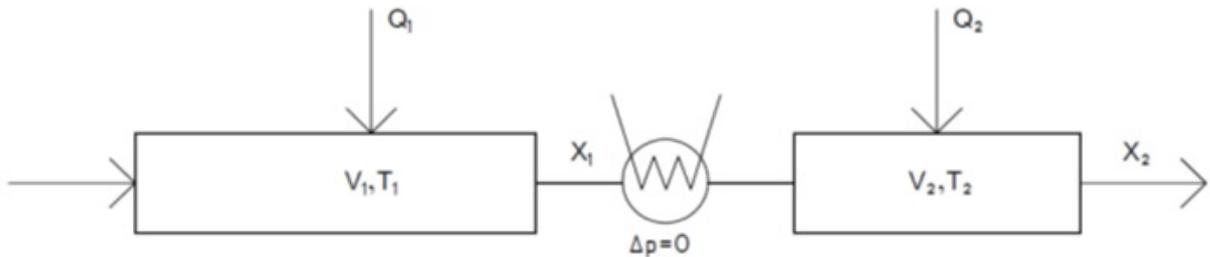


Figura 1: Esquema de la propuesta para la disminución de la generación de entropía

Los reactores podrán ser de cualquiera de los dos modelos ideales; la idea de la optimización es disminuir la generación de entropía bajo las restricciones impuestas, entre ellas, las condiciones de las corrientes de servicios y el hecho de que el volumen total de reacción sea fijo. Para realizar la optimización se utilizó un método basado en el algoritmo de Levenberg-Marquandt en GNU Octave [24,26], dado que tanto la función objetivo como las restricciones son funciones no lineales.

Resultados

Se utilizaron inicialmente dos reactores flujo pistón en serie o bien un reactor tanque agitado seguido por otro flujo pistón; los resultados se muestran seguidamente en las figuras 2 y 3.

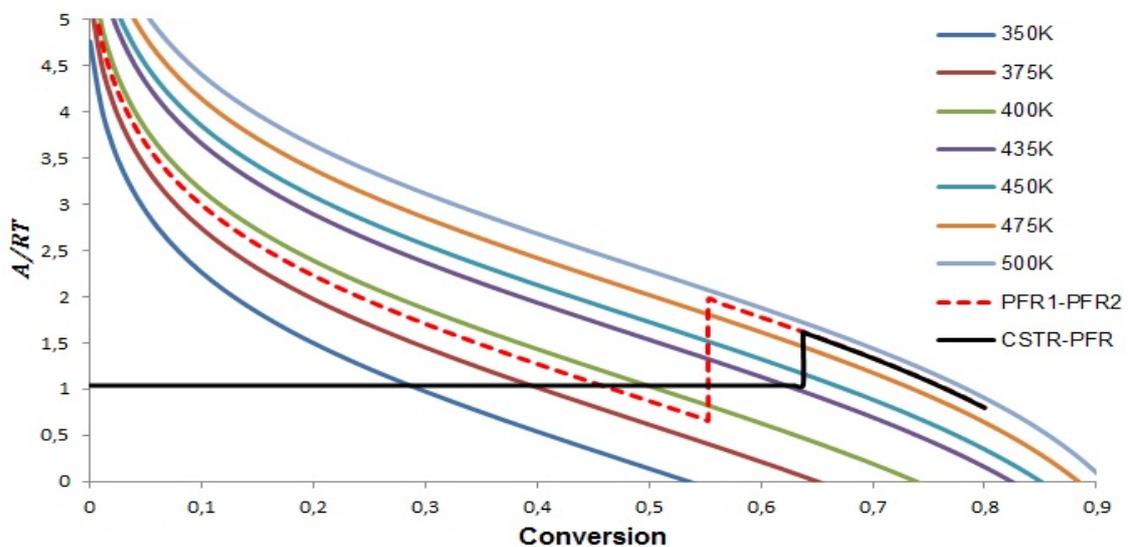


Figura 2: Afinidad en función de la conversión para distintas temperaturas

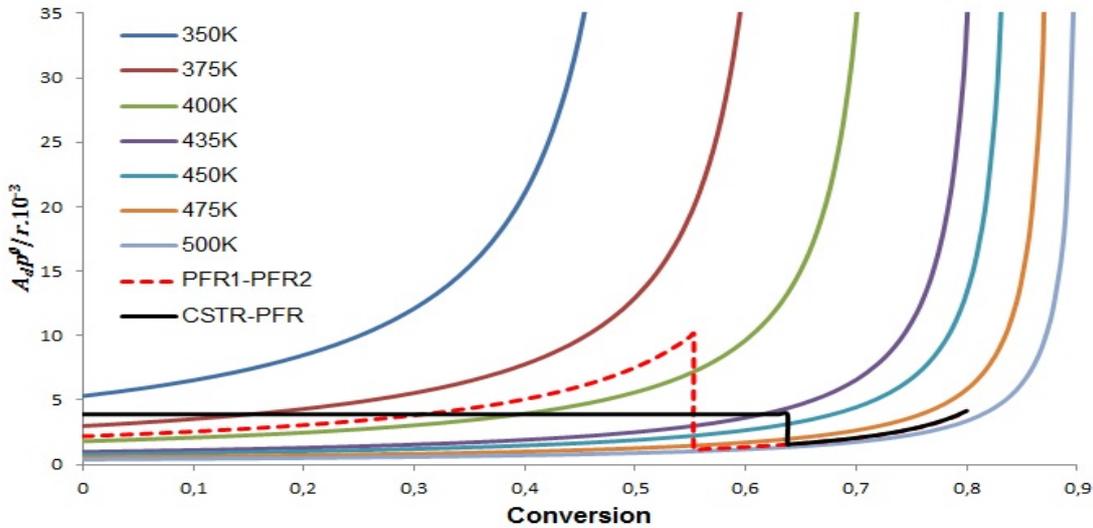


Figura 3: Inverso de la velocidad de reacción contra conversión para distintas temperaturas.

La figura 2 representa la afinidad adimensionalizada en función de la conversión; si vemos la ecuación (12) y la combinamos con la ecuación (10), obtenemos el siguiente resultado,

$$\frac{1}{R} \frac{dS_{rxn}^{irr}}{dt} = \int \frac{A}{RT} d\epsilon \quad (13)$$

La igualdad anterior nos indica que el área bajo la curva en la figura 2 representa la generación de entropía; de manera análoga, el área bajo la curva de la figura 3 representa el volumen de reactor [25], es decir que, mediante la observación simultánea de ambos diagramas, es posible obtener alternativas con menor producción de entropía, manteniendo el volumen fijo. A simple vista se ve que, para una conversión fija del 80%, el área bajo la curva de dos reactores flujo pistón es menor que la que corresponde a uno solo de ellos operando a 435K (curva violeta). Para hacer el análisis más completo, se ha incluido la generación de entropía debido al intercambio de calor en los reactores, cuya expresión es [24],

$$\frac{1}{RF_X^0} \frac{dS_{hx,i}^{irr}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{rxn}}{RF_X^0} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) = \frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) (x_i^{out} - x_i^{in}) \quad (14)$$

Definiendo el siguiente índice,

$$N_s = \frac{\frac{dS_{conf}^{irr}}{dt}}{\frac{dS_{base}^{irr}}{dt}} \quad (15)$$

Se puede ver que la configuración PFR1-PFR2 disminuye la generación en 13,4%, mientras que la CSTR-PFR alcanza una reducción del 47,1%, comparado con el valor de referencia (1,844), según puede verse en la tabla 1,

Conf.	x1	T1(K)	T2(K)	S _{gen_{rxn1}}	S _{gen_{hx1}}	S _{gen_{rxn2}}	S _{gen_{hx2}}	S _{gen}	N _s
PFR1-PFR2	0,55	390,00	490,00	1,1302	0,0892	0,3528	0,0252	1,5974	0,866
CSTR1-PFR2	0,64	440,00	489,52	0,6632	0,0805	0,1998	0,0174	0,9609	0,521

Tabla 1: Condiciones óptimas para las distintas configuraciones de reactores en serie. S_{gen} es una escritura abreviada para la generación de entropía adimensional.

Los resultados anteriores son bastante prometedores en cuanto a la optimización de procesos, ya que demuestran que hay importantes mejoras que se pueden realizar en pos de disminuir las pérdidas por irreversibilidad, simplemente mejorando las condiciones de operación.

Conclusiones

El método de minimización de generación de entropía permite optimizar sistemas reales, logrando que sean más eficientes desde el punto de vista de la segunda ley. Se ha visto cómo puede aplicarse a problemas de interés en Ingeniería Química, como reactores químicos, aunque también puede aplicarse a cualquiera de las operaciones unitarias. En un mundo que lucha por utilizar los recursos escasos de la mejor manera para lograr un desarrollo sustentable, resulta una herramienta imprescindible, puesto que, además de permitir cuantificar las pérdidas en cualquier proceso real, asegura que los modelos desarrollados estén en consistencia con una de las leyes fundamentales de la naturaleza. La forma de transferir estos conocimientos a la sociedad sería mediante la incorporación de rutinas que calculen y minimicen la generación de entropía en simuladores comerciales, de modo de brindar al analista una mirada integral del problema.

Referencias

- [1] M. Planck, *Treatise on Thermodynamics*, 3era Edición, Dover, New York, 2010.
- [2] N.L. Sadi Carnot, *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*, Kessinger, 2010.
- [3] B. Andresen, P. Salamon y R. S. Berry, Thermodynamics in finite time, *Phys. Today*, **37** (1984), 62
- [4] A. Bejan, Entropy Generation Minimization: The new Thermodynamics of finite size devices and finite time processes, *Applied Physics Reviews*, **79** (1996), 1191-1218.
- [5] E. Johannessen y S. Kjelstrup, A highway in state space for reactors with minimum entropy production, *Chem. Eng. Sci.*, **60** (2005), 3347-3361
- [6] B. Andresen, Current trends in Finite-Time Thermodynamics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (2011), 2690-2705.
- [7] S. R. de Groot y P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover, New York, 1985.

- [8] R. Tolman y P.C. Fine, On the irreversible production of entropy, *Rev. Mod. Phys.*, **20** (1948), 51-77.
- [9] A. Bejan, *Advanced Engineering Thermodynamics*, 4ta Edición, Wiley, 2016.
- [10] E. Johannessen, *The State of Minimal Entropy Production in an Optimally Controlled System*, Tesis Doctoral, NTNU, Noruega, 2004.
- [11] Y. Demirel, *Non Equilibrium Thermodynamics: Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems*, 3era Edición (2014), Elsevier,
- [12] H. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2da Edición, Wiley, New York, 1985.
- [13] F.L. Curzon y B. Ahlborn, Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power, *Am. J. Phys.*, **43** (1975), 22-24.
- [14] P. Salamon, K-H. Hoffmann, S. Schubert, R. S. Berry y B. Andresen, What conditions make minimum entropy production equivalent to maximum power production, *J. Non. Eq. Thermodynamics*, **26** (2001), 73-83.
- [15] B. Månsson y B. Andresen, Optimal temperature profile for an Ammonia reactor, *Ind. Eng. Chem. Process*, **25** (1986), 59-65.
- [16] L. Nummedal, S. Kjelstrup y M. Costea, Minimizing the Entropy Production Rate of an Exothermic Reactor with a Constant Heat Transfer Coefficient: The Ammonia Reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (2003), 1044-1056.
- [17] S. Kjelstrup, E. Johannesen, A. Røsjorde, L. Nummedal y D. Bedeaux, Minimizing the Entropy Production for the methanol producing reaction in a methanol reactor, *Int. J. Appl. Thermodynamics*, **3** (2000), 147-153
- [18] S. Kjelstrup y T.V. Island, The driving force distribution for minimum lost work in a chemical reactor far from equilibrium. Oxidation of SO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (1999), 3051
- [19] E. Johannessen y S. Kjelstrup, Minimum Entropy Production in plug flow reactors: an optimal control problem solved for SO₂ oxidation, *Energy*, **29** (2004), 2403-2423
- [20] G. de Koeijer, E. Johannessen y S. Kjelstrup, The Second Law Optimal Path of a four-bed SO₂ converter with five heat exchangers, *Energy*, **29** (2004), 525-546
- [21] E. Johannessen y S. Kjelstrup, A highway in state space for reactors with minimum entropy production, *Chem. Eng. Sci.*, **60** (2005), 3347-3361
- [22] L. Nummedal, A. Røsjorde, E. Johannessen y S. Kjelstrup, Second law optimization of a tubular steam reformer, *Chemical Engineering and Processing*, **44** (2005), 429-440
- [23] A. Røsjorde, S. Kjelstrup, E. Johannessen y R. Hansen, Minimizing the entropy production in a chemical process for dehydrogenation of propane, *Energy*, **32** (2007), 335-343
- [24] D. Kingston y A.C. Razzitte, Entropy Production in Chemical Reactors, *J. Non Eq. Thermodynamics*, <https://doi.org/10.1515/jnet-2016-0066>
- [25] G. Froment and K. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [26] C. Kanzow, N. Yamashita and M. Fukushima, Levenberg-Marquardt methods with strong convergence properties for solving nonlinear equations with convex constraints, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, **172** (2004), 375-397.

Diego Kingston y Adrián César Razzitte
Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Departamento de Química
Diego Kingston diegokingston@hotmail.com