

**ÁREA QUÍMICA,
PETROQUÍMICA Y
MINERALÚRGIA**

TRABAJOS COMPLETOS

Indice

01TCQ. Descriptores morfométricos de aneurismas intracraneales saculares: análisis por componentes principales.....	619
02TCQ. Segmentación de la red cerebrovascular mediante un enfoque de inferencia bayesiana aplicada al diagnóstico de aneurismas.	627
03TCQ. Propiedades finales de materiales compuestos a base de polietileno de alta densidad con arcilla illítica y metacaolín.....	634
04TCQ. Clasificación de datos de factores de riesgo clínico mediante métodos de aprendizaje automático.....	642
05TCQ. Modelo predictivo de potencial de deriva en aplicaciones agrícolas de pulverización terrestre.....	652
06TCQ. Estudios reológicos de un Polímero Asociativo para su aplicación en la recuperación mejorada de petróleo.....	659
07TCQ. Funcionalización de partículas ferromagnéticas para su aplicación en la industria del petróleo.....	669
09TCQ. Estudio Preliminar para el Control Estadístico de Procesos, en la Fabricación de Sellos Hidráulicos.....	678
11TCQ. Simulación de una Planta de Recuperación de CO ₂ como Subproducto de Fermentación de Bioetanol.....	685
12TCQ. Aplicación Experimental de Tecnología de Molienda Seca con Cocción Fría para la Obtención de Bioetanol de Maíz.....	690
13TCQ. Detección y extracción del lumen arterial aplicado al tratamiento de aneurismas cerebrales 3D: Un estudio comparativo.....	696
14TCQ. Mezcla óptima de fuentes de mineral en una operación minera utilizando técnicas multiobjetivo y un algoritmo genético modificado.....	705
15TCQ. Simulación del proceso de combustión del gas natural. Influencia de la altitud.....	713
16TCQ. Estimación del área de la superficie de cueros vacunos curtidos por procesamiento digital de imágenes.....	720
17TCQ. Modelizado metabólico de la producción biotecnológica de lípidos en cultivo continuo.....	726
18TCQ. Filtración de sulfuros metálicos: influencia de las variables experimentales en la calidad de los efluentes de la planta de filtrado.....	734
19TCQ. Aproximación de Cluster aplicada a la adsorción fuera de la aditividad.....	746
20TCQ. Optimización Energética aplicada al Proceso de Producción de Biodiesel a partir de Aceites Vegetales Usados.....	752
21TCQ. Lixiviación de oro de minerales refractarios con reactivos alternativos al cianuro.....	760

01TCQ. Descriptores morfométricos de aneurismas intracraneales saculares: análisis por componentes principales.

Morphometric descriptors of intracranial saccular aneurysms: principal component analysis.

Evelin Giaroli¹, Luis G. Moyano^{2,3}, Ezequiel Petra⁴, Micaela Lagos¹, Ariel Curiale^{2,3,5}, Daniel Millán^{1,3}

1. FCAI – Universidad Nacional de Cuyo. Bernardo de Irigoyen 375, 5600 San Rafael, Mendoza, Argentina.
2. FCEN – Universidad Nacional de Cuyo. Padre Jorge Contreras 1300, 5500 Mendoza, Argentina.
3. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – CONICET, Argentina. 4. Fundación Escuela Medicina Nuclear, Garibaldi 405, 5500 Mendoza, Argentina. 5. Departamento de Física Médica, Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, Avenida Bustillo 9500, 8400 S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.
dmillan@conicet-mendoza.gob.ar

Resumen

La rotura de aneurismas intracraneales es la causa más común de hemorragia subaracnoidea espontánea, la cual posee una alta tasa de morbimortalidad. El caso de los aneurismas intracraneales presenta la particularidad de que su prevalencia es mucho mayor que su tasa de rotura espontánea, lo cual se encuentra agravado por los riesgos asociados con la intervención para su oclusión. Al presente, el mecanismo de ruptura de los aneurismas intracraneales no es completamente entendido. Actualmente existe abundante evidencia que relaciona la forma tridimensional del aneurisma como indicador del riesgo de ruptura, es decir independientemente de su tamaño. En este trabajo se evaluó mediante técnicas de aprendizaje estadístico la capacidad descriptiva de un conjunto de índices morfométricos, comúnmente utilizados por especialistas. Se analizó una base de datos de 99 pacientes con 103 aneurismas (*AneuriskWeb*). Los resultados obtenidos muestran que los índices morfométricos asociados al tamaño (área y/o volumen) no son indicadores apropiados para determinar el estado de ruptura u otra característica (tipo o localización). Mientras que otros descriptores (ángulo del aneurisma, ángulo del vaso, factor cuello de botella, relación de aspecto y de tamaño, tortuosidad y el factor de forma del ostium), han permitido diferenciar aneurismas según su localización o tipo. No obstante, estos descriptores no han mostrado diferencias significativas para los grupos de aneurismas rotos y no rotos. Es de suponer que este conjunto de parámetros está sesgado por características propias del estilo de vida o antecedentes familiares, se espera que la combinación de descriptores morfométricos con indicadores relacionados con la historia clínica y del paciente mejore la capacidad de determinar aquellos aneurismas no rotos propensos a romper.

Palabras clave: aprendizaje estadístico, caracterización morfométrica, riesgo de ruptura, *AneuriskWeb*.

Abstract

Rupture of intracranial saccular aneurysms is the most common cause of spontaneous subarachnoid hemorrhage which has significant morbidity and mortality. Prevalence of intracranial aneurysms is much higher than the rate of spontaneous rupture, which is compounded by the risks associated with the clinical treatments for their occlusion. Currently, the rupture mechanism is not fully understood. At the present, there exist many studies that pointed out the importance of the aneurysm's tridimensional shape for the assessment of the risk of rupture in contraposition to their size. Therefore, a rich aneurysm shape description in a quantitative fashion had been pursued the last decade. The descriptive capacity of a set of morphometric indices, commonly used by specialists, was evaluated using statistical learning techniques in a database of 99 patients with 103 aneurysms (*AneuriskWeb*). The results show that morphometric indices associated with size (area and / or volume) are not appropriated to determine the state of rupture or other characteristic (type or location). Nevertheless, other descriptors (angle of the aneurysm, vessel angle, bottleneck factor, aspect ratio and size, tortuosity and the ostium form factor), have allowed us to differentiate aneurysms according to their location or type. However, these descriptors have not shown significant differences for the groups of broken and unruptured aneurysms. Presumably, the set of chosen parameters is biased by lifestyle or family history characteristics, it is expected that the combination of morphometric descriptors with indicators related to the patient's clinical history will improve our ability to determine those unruptured aneurysms prone to break.

Keywords: statistical learning, morphometric descriptors, risk of rupture, *AneuriskWeb*.

1. Introducción

El accidente cerebrovascular (ACV o ictus) representa una de las principales causas de muertes a nivel mundial. En particular, tiene una de las tasas de mortalidad y morbilidad (~11%) más significativas (Organización Mundial de la Salud, 2015). En Argentina es la segunda causa de muerte y la primera de discapacidad en adultos. En Argentina ocurre un ACV cada cuatro-nueve minutos, si se toma una mortalidad del 15% esto implica alrededor de 20-9 mil muertes al año (Fundación Cardiológica Argentina, 2017; Dirección de Estadísticas e Información de Salud, 2014; Bahit *et al.*, 2016).

E término ACV describe tanto los accidentes de etiología isquémica como los hemorrágicos. En el caso del ACV isquémico (80-85%), la pérdida del flujo sanguíneo determina que las células nerviosas (neuronas) queden sin oxígeno y puedan dañarse hasta debilitarse o morir. En el caso hemorrágico (15-20%), la rotura de un vaso sanguíneo con vuelco de sangre en tejido cerebral produce un trombo; dentro de este segundo grupo se encuentran los pacientes que presentan una dilatación aneurismática en una arteria intracraneal (~75%). A pesar de su baja incidencia respecto de los casos totales de ACV (~10%) el número de muertes por rotura de aneurismas intracraneales representa alrededor del 25% de las muertes por ACV (Wardlaw y White, 2000).

A pesar del esfuerzo de la comunidad científica y los avances tecnológicos, las estadísticas muestran que al menos un 10% de los pacientes que sufrieron un ACV hemorrágico mueren antes de ser hospitalizados (Huang y Van Gelder, 2000; Lagares *et al.*, 2011), y un 30% muere después de llegar al hospital (Connolly *et al.*, 2012). De los supervivientes, el 50% sufre secuelas físicas, neuropsicológicas o con algún grado de discapacidad que dificultan su vida normal (Springer *et al.*, 2009; Al-Khindi *et al.*, 2010). Además, la tasa de mortalidad durante el primer año varía desde el 3.5% hasta 27% dependiendo de la condición del paciente al ser hospitalizado (Karamanakos *et al.*, 2012). Por estos motivos, cuando a un paciente se le detecta un aneurisma intracraneal no roto (UIA, por sus siglas en inglés) se suele intervenir al paciente para evitar su ruptura a pesar de tener un riesgo no despreciable de morbilidad (5-7%) y de mortalidad (1-2%) (Lindgren *et al.*, 2016). Debido a la frecuencia que tienen los UIAs con una prevalencia estimada de hasta 6% (Wardlaw y White, 2000; Vlak *et al.*, 2011), y dado que muchos de ellos pueden nunca romperse (Lindgren *et al.*, 2016) los médicos se encuentran cada día en la dicotomía fundamental de si intervenir o no a un paciente diagnosticado con UIA (Van Rooij y Sluzewski, 2006).

Actualmente, la cuantificación del riesgo de ruptura se basa en la combinación de la historia clínica (factores de riesgo), la ubicación de la aneurisma y descriptores simples del tamaño y su forma, como por ejemplo, el volumen y la relación de aspecto (Radaelli *et al.*, 2015). Sin embargo, diversos trabajos han asociado el riesgo de ruptura de los aneurismas con factores hemodinámicos, morfológicos (Kayembe *et al.*, 1984; Forget Jr *et al.*, 2001; Metcalfe, 2003) y mecánicos. Por ejemplo, el estrés en las paredes de los vasos sanguíneos y la presión dentro de la arteria se cree que juegan un papel fundamental en el origen y formación de los aneurismas (Kayembe *et al.*, 1984), y por ende, pueden ser importantes para la toma de decisión terapéuticas (Metcalfe, 2003).

Dado que la forma de la aneurisma es consecuencia del balance entre las fuerzas hemodinámicas, estructurales (paredes arteriales) y del entorno que la rodea; podemos suponer que una apropiada caracterización morfométrica brindará un índice que permita valorar el riesgo de ruptura (Millán, *et al.* 2007). En este sentido, los sistemas de resonancia magnética (MR), angiografía rotacional 3D, y tomografía computada (TC) son fundamentales para un diagnóstico preciso sobre la morfología 3D de la vasculatura. Estas son algunas de las herramientas de diagnóstico no invasivas más importantes y precisas para adquirir grandes cantidades de datos sobre la morfología 3D de la vasculatura (Piccinelli, *et al.* 2009) *in vivo* de los aneurismas.

Comúnmente, existen dos tareas que conllevan un gran impacto en la cuantificación morfológica y hemodinámica de los aneurismas a partir de imágenes médicas: (a) la segmentación automática y (b) la construcción de un modelo geométrico a partir de dicha segmentación. Debido al elevado tiempo requerido por estas tareas, existe una creciente necesidad por herramientas que permitan detectar, segmentar y cuantificar de forma adecuada y precisa las aneurismas y la red vascular circundante. La aplicación de herramientas computacionales, que permitan cuantificar de forma adecuada el riesgo de ruptura en aneurismas, es la principal motivación del trabajo propuesto.

El tamaño del aneurisma es el descriptor de forma más comúnmente utilizado para predecir ruptura (Juvela *et al.*, 1993). Como se ha mencionado existe controversia sobre su valor predictivo, ya que es improbable que exista un “único” tamaño crítico al partir del cual un aneurisma rompe. Otro descriptor de forma utilizado para la caracterización geométrica de los aneurismas cerebrales es la razón de aspecto (Ujji *et al.*, 1999). Desafortunadamente a pesar de ser útil en algunos casos, ha sido descartado por no proporcionar pronósticos precisos en todos los casos de aneurismas cerebrales (Nader-

Sepahi *et al.*, 2004; Weir *et al.*, 2003). En Ma *et al.* (2004) se propusieron diferentes parámetros para caracterizar geoméricamente los aneurismas cerebrales, algunos de los cuales requieren una previa definición manual de varias referencias anatómicas, lo que limita su automatización e introduce sesgos relacionados con el criterio adoptado por el especialista. En un trabajo posterior Raghavan *et al.* (2005) analizaron mediante estos descriptores el riesgo de ruptura en 27 casos de aneurismas, siendo los resultados poco concluyentes por el tamaño de la base de datos. Se han desarrollado otros descriptores basados en momentos invariantes (Millán *et al.*, 2007), o en números de White (Lauric *et al.*, 2011), obteniendo en ambos trabajos una conclusión similar dado que los indicios de poder predictivo son prometedores pero requieren ser evaluados en un mayor número de pacientes y con técnicas de aprendizaje estadístico más adecuadas. En este trabajo se ha empleado el análisis por componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés), de un conjunto de descriptores morfométricos comúnmente empleados por especialistas médicos.

A continuación se presenta la estructura del trabajo propuesto. En la sección 2 se exponen los materiales y métodos empleados para analizar la base de datos. A su vez, introducen de forma teórica los aspectos más relevantes de PCA. En la sección 3 se describen las características de la base de datos (edad, sexo, localización, etc.), los descriptores morfométricos seleccionados y se muestran los resultados obtenidos con PCA, se discute sobre la implicación de los mismos. Finalmente, en la sección 4 se presentan las principales conclusiones del trabajo y trabajos futuros.

2. Materiales y métodos

Se estudió la base de datos AneuriskWeb consistente de 99 pacientes con 103 aneurismas (AneuriskWeb, 2012). Dicha base de datos consta de 23 angiografías rotacionales 3D (3DRA, por sus siglas en inglés) con una resolución espacial isotrópica aproximada de 0,3 mm (256 x 256 x 256) que contienen una o varias aneurismas. A su vez, AneuriskWeb provee para cada paciente un modelo geométrico (malla 3D de triángulos), construido mediante un procedimiento semiautomático validado por un experto. En los análisis realizados en este trabajo se ha considerado que el modelo geométrico representa de forma fidedigna tanto el aneurisma como la red vascular circundante. Esta hipótesis precisa ser evaluada en un futuro con mayor detenimiento, se han observado ciertas deficiencias en los modelos provistos, p. ej. algunas arterias pequeñas han sido completamente removidas. Por lo tanto, para cada uno de los 99 pacientes se cuenta con el modelo geométrico, curvas describiendo el eje central de la vasculatura, información sobre si éstas han roto o no, edad y

sexo, así como diversos descriptores morfométricos del saco y la vasculatura adyacente. En la Figura 1 se puede observar un ejemplo de la imagen médica 3D utilizada y su modelo geométrico.

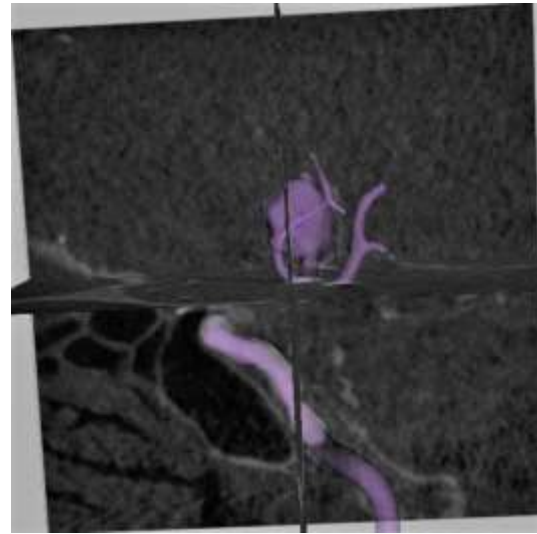


Figura 1. Ejemplo de los datos utilizados. En morado se presenta el modelo geométrico de la segmentación de la imagen médica. Se aprecia el aneurisma así como el árbol arterial circundante.

En la Figuras 2 se describe la base de datos AneuriskWeb según la localización de los aneurismas en el círculo de Willis: Arteria Carótida Interna (ICA), Arteria Carótida Media (MCA), Arteria Cerebral Anterior (ACA) y Arteria Basilar (BAS). Además se diferencian en color rojo y azul los pacientes que presentan el aneurisma roto (R) y no roto (U). Las siglas corresponden a los términos empleados en inglés.

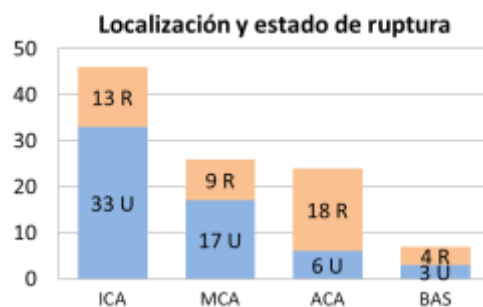


Figura 2. Descripción de la base de datos AneuriskWeb según la localización de los aneurismas: Arteria Carótida Interna (ICA), Arteria Carótida Media (MCA), Arteria Basilar (BAS), y Arteria Cerebral Anterior (ACA). Se diferencian en color rojo y azul el número de pacientes que presentan aneurisma roto (R) y no roto (U). Las siglas corresponden a los términos empleados en inglés.

En la base de datos AneuriskWeb se proveen diversos descriptores morfométricos para cada paciente, estos datos están disponibles en la web para su descarga. Los valores de los descriptores presentes en AneuriskWeb se considera que poseen

suficiente precisión, no obstante hemos evidenciado algunos anomalías en zonas cercanas al cuello de ciertas aneurismas, aunque no es posible cuantificar para todos los casos observados si la geometría provista es correcta ya que se cuenta solo con 23 imágenes médicas de los 99 pacientes.

Algunas características que se pueden obtener de AneuriskWeb (Picinelli *et al.*; 2009; 2012):

- Caracterización geométrica de los vasos dado el modelo de superficie 3D, se calculan las líneas centrales para todos los segmentos.
- Extracción del segmento bajo investigación, identificación de las bifurcaciones y las ramas.
- Longitud del vaso para cada rama.
- Valores medio, mínimo y máximo del radio de la vasculatura, el valor se da en forma puntual a lo largo de todos los segmentos.
- Curvatura media y máxima. La torsión se calcula puntualmente en el tramo bajo análisis y se proporcionan los valores medios y máximos.
- Tortuosidad, mide la desviación de ser una línea recta.
- Ángulos de bifurcación.
- Caracterización geométrica del saco aneurismático (área, volumen, diámetro máximo, longitud de su eje central, etc.), se realiza una vez que se ha aislado de la vasculatura.
- Área y perímetro de la sección plana que mejor separa la vasculatura del saco aneurismático.



Figura 3. Diferentes descriptores empleados en la literatura para describir las aneurismas y su forma. (izquierda y centro) Utilizados por los especialistas médicos. (centro y derecha) Calculados en la base de datos AneuriskWeb. El cuadro central aglutina aquellos que se presentan en ambos casos.

Se realizó un relevamiento de los descriptores de riesgo basados en la morfología y morfometría de aneurismas intracraneales saculares presentes en la literatura. Se identificaron los más relevantes en la base de datos de AneuriskWeb mediante el soporte de un médico neurorradiólogo, quien proveyó de bibliografía especializada de referencia en esta área (Dhar *et al.*, 2008; Baharoglu *et al.*, 2012; Zanaty *et al.*, 2014; Ramachandran *et al.*, 2016; Zheng *et al.*, 2016). Una vez determinados los descriptores a utilizarse (resaltados en negrita en la Figura 3) se realizó un análisis estadístico de los datos describiendo sus principales características, así

como un análisis de aprendizaje estadístico para identificar patrones presentes en la base de datos.

De esta forma se obtuvo un conjunto de datos consistente en una matriz de 7 parámetros para cada uno de los 103 casos presentes en la base de datos. Los datos fueron normalizados a fin de poder comparar los diferentes índices, como ser la relación de aspecto o tamaño contra los ángulos del vaso y del aneurisma. Primero se realizó una transformación de Box-Cox para simetrizar los datos de cada parámetro/columna y luego se procedió a un normalizado mediante escalado a la unidad. Los datos procesados fueron analizados mediante técnicas de aprendizaje estadístico, en concreto se empleó el análisis por componentes principales.

El análisis por componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para reducción de dimensionalidad, extracción de características, identificación de patrones y visualización (entre otras aplicaciones). Su origen remonta a más de un siglo, siendo en la actualidad una técnica ampliamente utilizada en el procesamiento de datos. PCA es un método lineal que identifica el subespacio afín d-dimensional que mejor explica la varianza de un conjunto D-dimensional ($D \gg d$). Es decir, permite encontrar el espacio reducido de baja dimensión que mejor representa la variabilidad en alta dimensión del conjunto de datos original. Esto se logra mediante la diagonalización de la matriz de covarianza de la muestra. En este trabajo se emplearon rutinas del software MATLAB.

Cabe mencionar que se probaron otros procedimientos para el procesado de los datos como ser: (i) no hacer nada, (ii) no emplear BoxCox, (iii) normalización utilizando el procedimiento de Student, y (iv) realizar la reducción de dimensionalidad mediante Isomap. En todos los casos los resultados observados fueron a lo sumo similares a los presentados en este trabajo, y en general de menor capacidad descriptiva como es el caso de (i) y/o (ii).

3. Resultados y Discusión

En la Figura 3 se detalla la base de datos para cada localización: ICA, MCA, ACA y BAS. Se indica de forma porcentual al número total: el sexo (M-masculino, F-femenino), el tipo de aneurisma (L-lateral, T-terminal), y el estado de ruptura (R-roto, U-no roto). De acuerdo a los gráficos de barra podemos determinar que dependiendo de la localización se puede ver si se corre un mayor o menor riesgo de ruptura. Por ejemplo las aneurismas ubicadas en la ICA son las que más se repiten, pero son las que menos rompen; en contraposición con

las ubicadas en la ACA que se dan con menor frecuencia pero cuyo riesgo de ruptura es más elevado. El sexo es otro factor importante, se observa que las mujeres son las que corren más riesgos de sufrir aneurismas especialmente en la etapa de la menopausia, debido a los cambios hormonales producidos en esta etapa, en concordancia con resultados ya reportados en la literatura. El tipo de aneurisma, lateral o terminal, es otro factor importante; de acuerdo a los datos podemos observar que los aneurismas de tipo terminal tienen mayor presencia (64T/39L) y rompen con mayor frecuencia (33T vs 11L, datos no mostrados).

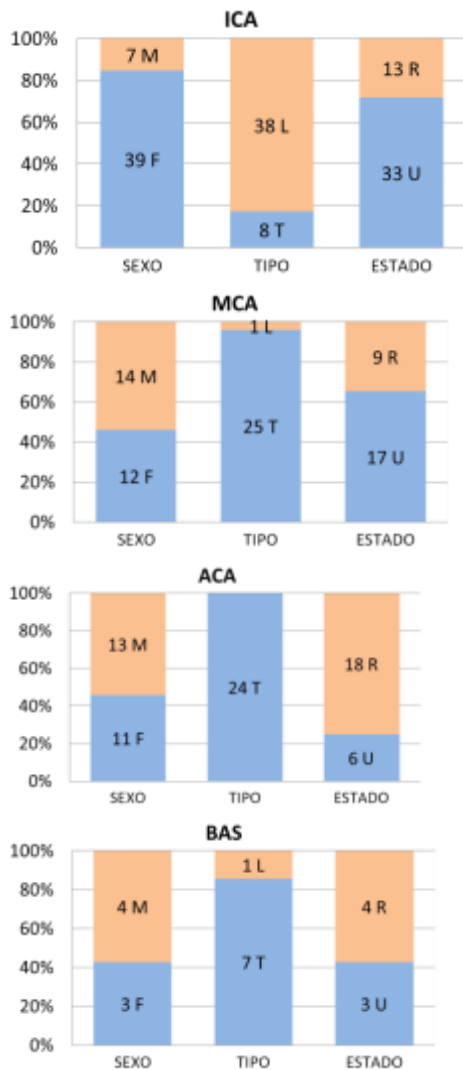


Figura 4. Histogramas de acuerdo a la localización (ICA, MCA, ACA, BAS) de la base de datos AneuriskWeb. Se indica el sexo (M-masculino, F-femenino), el tipo de aneurisma (L-lateral, T-terminal), y el estado de ruptura (R-roto, U-no roto). Ver Figura 2.

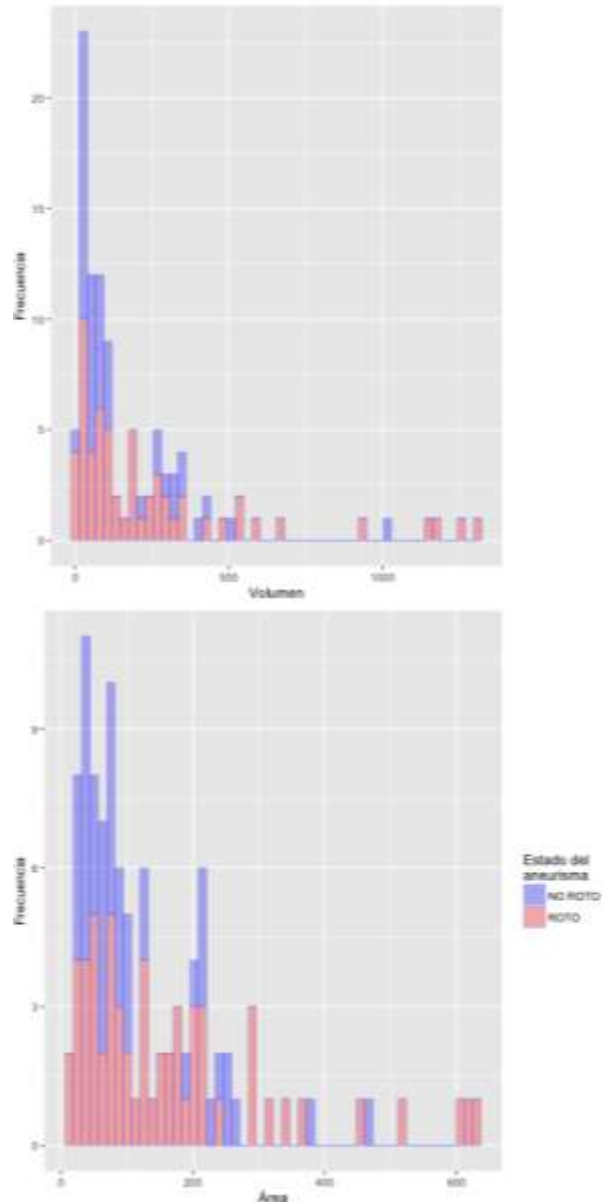


Figura 5: Histogramas del volumen (arriba) y área (abajo) de los aneurismas presentes en AneuriskWeb. En color azul los casos no rotos, y en rojo aquellos que si lo han hecho. Se aprecia a simple vista que solo para aquellos aneurismas muy grandes su estado es roto, mientras que en el caso de aneurismas pequeños no existe un umbral y muchos aneurismas pequeños rompen.

A modo de ejemplo se muestran los histogramas para el volumen y área de los aneurismas presentes en la base de datos, Figura 5. El tamaño del aneurisma es comúnmente utilizado para predecir su ruptura, aunque hay controversia sobre el "tamaño crítico" ya que muchas lesiones grandes no rompen mientras que algunas pequeñas lo hacen. Esto se puede apreciar en la Figura 5, es decir no hay un claro patrón o correlación entre los aneurismas rotos y aquellos que no rompen cuando se considera solo su tamaño. Además, es importante enfatizar que el sangrado producido por lesiones aneurismáticas de pequeño porte suele ser devastador en

contraposición a la ruptura de aneurismas grandes, lo cual se supone es debido al menor aprisionamiento dentro del cerebro de las aneurismas pequeñas.

En la Figura 6 se ejemplifica uno de los parámetros seleccionados para realizar el análisis, el parámetro de tortuosidad. La hipótesis subyacente es que una menor tortuosidad está relacionada con un flujo más laminar y estable cerca y dentro del aneurisma, por ende no erosiona de forma agresiva la pared aneurismática. Esto puede o no puede estar relacionado con el riesgo de ruptura, lo cual requiere de un análisis detallado para cuantificar la veracidad de esta afirmación. El inconveniente es que se precisaría calcular y analizar el flujo sanguíneo 3D, para un conjunto estadísticamente significativo.

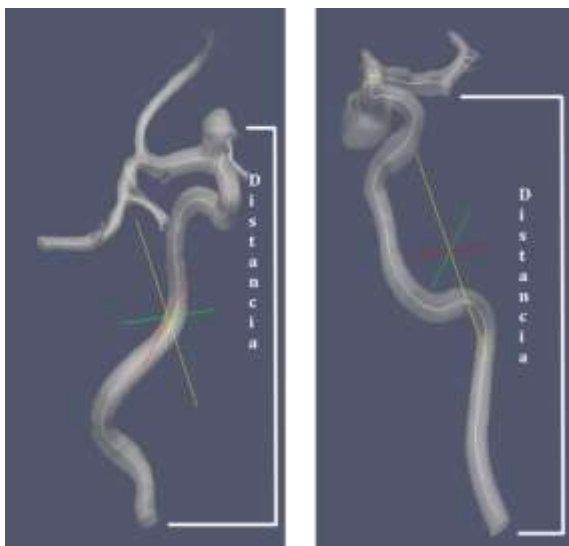


Figura 6. Ejemplificación en dos casos del parámetro de tortuosidad, mide la relación entre el largo del camino recorrido por el fluido sanguíneo desde la base hasta el aneurisma y la menor distancia entre estos dos puntos, $Tortuosidad = (Longitud\ eje\ central / Distancia) - 1$.

Como se mencionó se han seleccionado siete descriptores: relación de aspecto (AR*), relación de tamaño (SR*), factor cuello de botella (BF*), el factor de forma del ostium (OSF), ángulo del aneurisma (NVA), ángulo del vaso (SVA), y tortuosidad (Tor). Los datos una vez transformados mediante Box-Cox son normalizados por escalado a la unidad, las principales características de las distribuciones de estos parámetros se muestra en la Figura 7.

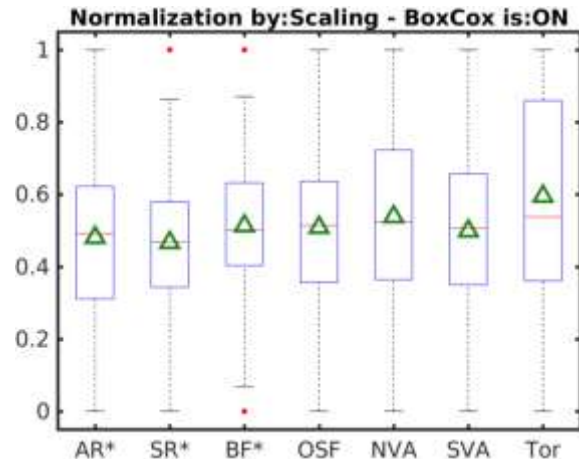


Figura 7. Principales características estadísticas de los descriptores morfológicos seleccionados luego de ser transformados mediante Box-Cox y normalizados por escalado a la unidad. Se indica la media mediante un triángulo, la línea horizontal representa la mediana y los puntos rojos los datos anómalos que caen fuera del rango 25-75 percentil.

Finalmente, se analizaron los datos mediante técnicas de aprendizaje estadístico, en la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos con PCA. El conjunto de datos consta de 103 casos y 7 descriptores para cada uno de ellos. Por sus altas prestaciones y eficiencia PCA es la técnica de reducción de dimensionalidad lineal por excelencia, como se puede apreciar en la Figura 8 no es necesario emplear métodos no lineales. En la Figura 8 es apreciable la existencia de dos grupos, los cuales en este caso corresponden con aneurismas localizados en la ICA (círculos rojos) del resto. Se obtuvieron resultados similares entre aneurismas laterales y terminales, ver Figura 8 (marcadores vacíos vs llenos). Desafortunadamente no fue posible observar patrones o separación por grupos cuando se consideró a aquellos aneurismas rotos vs no rotos. No obstante, estos resultados son alentadores ya que ha sido posible encontrar relaciones presentes en los datos mediante técnicas no supervisadas, lo cual implica que la información contenida en los descriptores morfológicos está relacionada entre sí y vinculada con características específicas de los aneurismas.

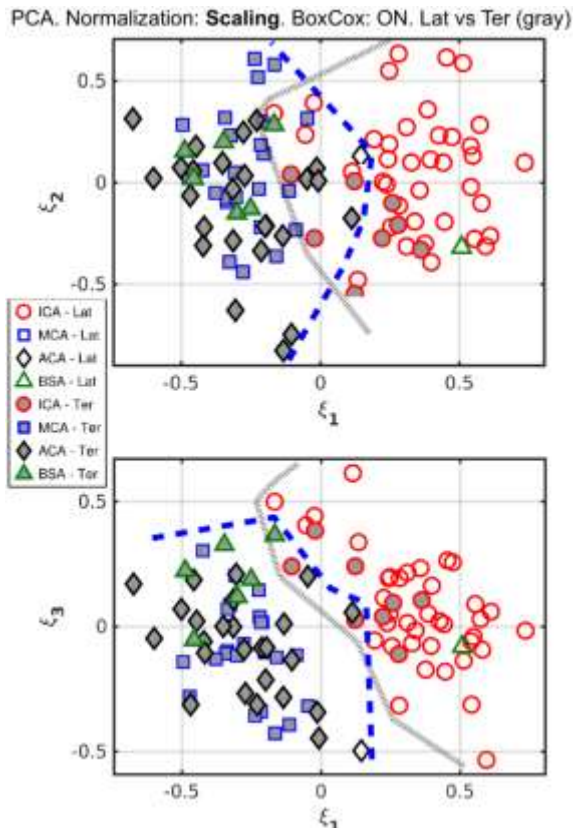


Figura 8. Resultados obtenidos mediante PCA, al utilizar los 103 casos de AneuriskWeb. Como se puede apreciar es posible diferenciar (a) los aneurismas localizados en la ICA del resto (círculos) o bien (b) los aneurismas terminales de los laterales. Se muestran las regiones delimitando estos grupos.

4. Conclusiones

Se analizó la base de datos AneuriskWeb consistente en 99 pacientes y 103 casos de aneurismas intracraneales saculares. Mediante el asesoramiento de un especialista se determinaron 7 descriptores morfométricos en AneuriskWe. El conjunto de estos datos, previamente transformados y normalizados, fue analizado con PCA permitiendo observar diferencias significativas entre grupos según la localización y por tipo lateral o terminal.

La significación clínica de los parámetros resultantes y su capacidad para proporcionar información o mejorar el diseño de índices confiables de riesgo de ruptura todavía tienen que ser ampliamente investigados, debido a que al presente no ha sido factible identificar un conjunto de parámetros que se pueda utilizar para determinar con exactitud el riesgo de ruptura. Presuponemos que dicho conjunto de parámetros deberá incluir aspectos morfométricos así como otros relacionados con la historia clínica del paciente. Mediante colaboradores locales esperamos considerar en trabajos futuros aspectos tales como el estilo de vida y los antecedentes familiares, cuya información no está disponible en la

base de datos AneuriskWeb. El valor de los diversos descriptores morfométricos, hemodinámicos y biomecánicos, así como la forma en que éstos se combinan está sesgada por características poblacionales a nivel regional, como consecuencia del gran número de aspectos que influyen en el riesgo de ruptura y la imposibilidad de caracterizar a todos ellos. Esta la principal motivación para recolectar datos de forma local.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y por los subsidios M042-2016 SECTyP-UNCuyo, L017-2016 SECTyP-UNCuyo, M028-2016 SECTyP-UNCuyo y PICTO-2016-0054 UNCuyo-ANPCyT.

6. Referencias

- Organización Mundial de la Salud (2015). <http://www.who.int/about/es>. Accedido 25-07- 2015.
- Fundación Cardiológica Argentina (2017) *ACV y factores de riesgo, en alerta*. Fundación Cardiológica Argentina. <http://www.fundacioncardiologica.org/fca/acv-y-factores-de-riesgo-en-alerta>. Accedido 11-05-2017.
- Dirección de Estadísticas e Información de Salud (2014). *Agrupamiento de causas de mortalidad por provincia de residencia, edad y sexo*. Boletín 153. Ministerio de Salud, Presidencia de la Nación.
- AneuriskWeb (2012). Emory University, Department of Math&CS. <http://ecm2.mathcs.emory.edu/aneuriskweb>. Accedido 01-08-2017.
- Bahit, M.C. y otros veintiocho (2016). *First ever stroke and transient ischemic attack incidence and 30 day case fatality rates in a population based study in Argentina*. Stroke, 47(6), 1640–1642.
- Wardlaw, J.M.; White, P.M. (2000). *The detection and management of unruptured intracranial aneurysms*. Brain, 123(2), 205–221.
- Huang, J.; Van Gelder, J.M. (2000). *The probability of sudden death from rupture of intracranial aneurysms: a meta-analysis*. Neurosurgery, 51(5), 1101–1107.
- Lagares, A. y otros diecinueve (2011). *Hemorragia subaracnoidea aneurismática: guía de tratamiento del grupo de patología vascular de la sociedad española de neurocirugía*. Neurocirugía, 22(2), 93–115.
- Connolly, E.S. y otros trece (2012). *Guidelines for the management of aneurysmal subarachnoid hemorrhage a guideline for healthcare professionals*

from the american heart association/american stroke association. *Stroke*, 43(6), 1711–1737.

Springer, M.V.; Schmidt, J.M.; Wartenberg, K.E.; Frontera, J.A.; Badjatia, N.; Mayer, S.A. (2009). *Predictors of global cognitive impairment 1 year after subarachnoid hemorrhage*. *Neurosurgery*, 65(6), 1043–105.

Al-Khindi, T.; Macdonald, R.L.; Schweizer T.A (2010). *Cognitive and functional outcome after aneurysmal subarachnoid hemorrhage*. *Stroke*, 41(8), 519–536.

Karamanakos, P.N. y otros nueve (2012). *Risk factors for three phases of 12-month mortality in 1657 patients from a defined population after acute aneurysmal subarachnoid hemorrhage*. *World Neurosurgery*, 78(6):631–639.

Lindgren, V.; Koivisto, T.; Björkman, J.; von Und Zu Fraunberg, M.; Helin, K.; Jääskeläinen, J.E.; Frösen, J. (2016). *Irregular shape of intracranial aneurysm indicates rupture risk irrespective of size in a population based cohort*. *Stroke*, 47(5), 1219–1226.

Van Rooij, W.J.; Sluzewski, M. (2006). *Procedural morbidity and mortality of elective coil treatment of unruptured intracranial aneurysms*. *American Journal of Neuroradiology*, 27(8), 1678–1680.

Radaelli, A.G.; Bogunović, H.; Villa Uriol, M.C.; Cebal, J.R.; Frangi, A.F. (2015) *Image based haemodynamics simulation in intracranial aneurysms*. In *Handbook of Biomedical Imaging*, p.p. 199–217. Springer.

Kayembe, K.N.; Sasahara, M.; Hazama, F. (1984). *Cerebral aneurysms and variations in the circle of willis*. *Stroke*, 15(5), 846–850.

Forget Jr, T.R.; Benitez, R.; Veznedaroglu, E.; Sharan, A.; Mitchell, W.; Silva, M.; Rosenwasser, R.H. (2001). *A review of size and location of ruptured intracranial aneurysms*. *Neurosurgery*, 49(6), 1322–1326.

Metcalfe, R.W. (2003). *The promise of computational fluid dynamics as a tool for delineating therapeutic options in the treatment of aneurysms*. *American Journal of Neuroradiology*, 24(4), 553–554.

Piccinelli, M.; Veneziani, A.; Steinman, A.; Remuzzi, A.; Antiga, L. (2009). *A framework for geometric analysis of vascular structures: application to cerebral aneurysms* *Transactions on Medical Imaging*, 28(8), 1141–1155.

Piccinelli, M.; Steinman, D. A.; Hoi, Y.; Tong, F.; Veneziani, A.; Antiga, L. (2012). *Automatic Neck Plane Detection and 3D Geometric Characterization of Aneurysmal Sacs*. *Annals of Biomedical Engineering*, 40(10), 2188–2211.

Millán, D.; Dempere-Marco, L.; Pozo, J.M.; Cebal, J.R.; Frangi, A.F. (2007). *Morphological characterization of intracranial aneurysms using 3D moment invariants*. *IEEE Transactions on Medical Imaging*, 26(9), 1270–1282.

Juvela, S.; Porras, M.; Heiskanen, O. (1993). *Natural history of unruptured intracranial aneurysms: a longterm follow-up study*. *Journal of Neurosurgery*, 79(2), 174–182.

Ujii, H. y otros nueve (1999). *Effects of size and shape (aspect ratio) on the hemodynamics of saccular aneurysms: a possible index for surgical treatment of intracranial aneurysms*. *Neurosurgery*, 45(1), 119.

Nader-Sepahi, A.; Casimir, M.; Sen, J.; Kitchen, N. (2004). *Is aspect ratio a reliable predictor of intracranial aneurysm rupture?* *Neurosurgery*, 54(6), 1343–1348.

Weir, B. y otros siete (2003). *The aspect ratio (dome/neck) of ruptured and unruptured aneurysms*. *Journal of neurosurgery*, 99, 447–451.

Ma, B.; Harbaugh, R. E.; Raghavan, M. L. (2004). *Three-dimensional geometrical characterization of cerebral aneurysms*. *Annals of biomedical engineering*, 32(2), 264–273.

Raghavan, M. L.; Ma, B.; Harbaugh, R. E. (2005). *Quantified aneurysm shape and rupture risk*. *Journal of neurosurgery*, 102(2), 355–362.

Lauric, A.; Miller, E. L.; Baharoglu, M. I.; Malek, A. M. (2011). *3d shape analysis of intracranial aneurysms using the writhe number as a discriminant for rupture*. *Annals of biomedical engineering*, 39(5), 1457–1469.

Dhar, D. y otros seis (2008). *Morphology Parameters for Intracranial Aneurysm Rupture Risk Assessment*. *Neurosurgery*, 63(2), 185–197.

Baharoglu, M. I.; Lauric, A.; Gao, B.-L.; Malek, A. M. (2012). *Identification of a dichotomy in morphological predictors of rupture status between sidewall- and bifurcation-type intracranial aneurysms*. *Journal of Neurosurgery*, 116, 871–881.

Zanaty, M.; Chalouhi, N.; Tjoumakaris, S. I.; Gonzalez, L.F.; Rosenwasser, R. H.; Jabbour, P. M. (2014). *Aneurysm geometry in predicting the risk of rupture. A review of the literature*. *Neurological Research*, 36(4), 308–313.

Ramachandran, M. y otros trece (2016). *Assessment of image-derived risk factors for natural course of unruptured cerebral aneurysms*. *Journal of Neurosurgery*, 124, 288–295.

Zheng, Y. y otros seis (2016). *Assessment of intracranial aneurysm rupture based on morphology parameters and anatomical locations*. *Journal of NeuroInterventional Surgery*, 0, 1–7.

02TCQ. Segmentación de la red cerebrovascular mediante un enfoque de inferencia bayesiana aplicada al diagnóstico de aneurismas. Cerebrovascular network segmentation using a bayesian inference approach applied to aneurysms diagnosis.

Rodrigo Cárdenas Szigety^{1,3*}, Germán Mato^{1,2,3}, Ariel Hernán Curiale^{1,4}.

1. Departamento de Física Médica. Centro Atómico Bariloche, Av. E. Bustillo 9500 (8400). San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina. 2 Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). 3 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), 4. FCEN, Universidad Nacional de Cuyo, Padre Jorge Contreras 1300, 5500 Mendoza, Argentina.

* Email: rodrigo.cardenas.sz@gmail.com.

Resumen

La aneurisma cerebral es una patología común en la población adulta que, en caso de ruptura, causa hemorragia cerebral. La ruptura de aneurismas es un evento de alta mortalidad y que puede provocar diversos grados de deficiencia cognitiva. Para cuantificar el riesgo de ruptura, debe segmentarse la red vascular del cerebro en imágenes de angiografía rotacional 3DRA. La segmentación de imágenes médicas insume mucho tiempo si es realizada manualmente por especialistas y es propensa a variaciones subjetivas. Por ello, es relevante para aplicaciones médicas desarrollar técnicas automáticas y repetibles que realicen esta tarea para mejorar el diagnóstico y tratamiento de pacientes con aneurismas. En este trabajo se propone un método semi-automático basado en inferencia bayesiana para segmentar la red vascular del cerebro. Este es un enfoque estadístico que es alternativo a los métodos basados en modelos que usualmente se utilizan para segmentar vasculatura. En este método cada voxel es clasificado en tejidos en función de una probabilidad que depende de la intensidad del voxel y la clasificación de sus vecinos. Los resultados muestran que el enfoque propuesto permite una segmentación precisa y detecta estructura extra de la red vascular que no es segmentada por otros métodos basados en modelos.

Palabras clave: Bayesiano; Segmentación; Aneurisma; Vascular.

Abstract

Cerebral aneurysms are a common pathology on adult population which, in case of rupture, causes intracerebral hemorrhage. Aneurysm rupture has a highly mortality rate and can induce several degrees of cognitive deficit. In order to quantify aneurysm rupture risk, segmentation of the vascular network on rotational angiography 3DRA images must be done. Segmentation of medical images is a time-consuming task and prone to subjective errors if performed manually by specialists. Hence, it is relevant for medical applications to develop automatic and reproducible techniques that perform this task in order to improve diagnosis and treatment of patients with aneurysms. In this paper, a semi-automatic method based on bayesian inference for cerebral vascular network segmentation is proposed. This is a statistical approach that is different to widely used model-based segmentation techniques. In this method, each voxel is classified into tissues according with a probability distribution that depends on voxel intensity and classification of its neighbors. Our results show that the bayesian approach achieves a precise segmentation of cerebral vascular network and also detects extra structures that are not segmented by model-based techniques.

Keywords: Bayesian; Segmentation; Aneurysm; Vascular.

1. Introducción

Las aneurismas cerebrales son deformaciones de los vasos cerebrales caracterizados por ser protuberancias de la pared vascular. Es una patología común encontrada en aproximadamente 3,2% de la población mundial adulta (Thompson *et al*, 2015). Si bien la presencia de una aneurisma

cerebral es asintomática, a largo plazo puede dar lugar a un Accidente Cerebro Vascular (ACV) hemorrágico que consiste en la ruptura de la aneurisma. Este evento tiene una tasa de mortalidad del 60% en los seis meses posteriores a su ocurrencia, y en casos no fatales, se presentan diversos grados de déficit en memoria, funciones motoras y del lenguaje (Al-Khindi *et al*, 2010).

Actualmente la angiografía rotacional 3DRA (*3-Dimensional Rotational Angiography*) se encuentra entre las modalidades de imágenes médicas más utilizadas para diagnosticar aneurismas cerebrales, y tiene sensibilidad a la detección de pequeñas aneurismas menores a 3mm en tamaño (Yoon *et al*, 2016). Esta técnica consiste en la adquisición de imágenes de tomografía computada para un paciente al cual se le suministra un agente de contraste intravenoso (van Rooij *et al*, 2008). De esta forma, se logra aumentar la intensidad en la imagen resultante de las arterias y vasos. Una vez adquiridas dichas imágenes, la detección y diagnóstico de aneurismas cerebrales es realizada por un especialista.

Si bien se conocen diferentes factores de riesgo asociados a la aparición y ruptura de aneurismas como hipertensión, tabaquismo, alcoholismo y obesidad, encontrar predictores para el riesgo de ruptura es un tema de investigación abierto (Steiner *et al*, 2013). Estudios iniciales en el tema se han enfocado en asociar el tamaño y la localización de la aneurisma al riesgo de ruptura (Morita *et al*, 2005; Wermer *et al*, 2007; Rahman *et al*, 2010). Sin embargo, gracias a los avances en los equipos de adquisición y en la técnicas de análisis, se ha comenzado a explorar otro tipo de predictores de riesgo de ruptura específicos para cada paciente mediante simulaciones de la morfometría, hemodinámica y biomecánica en la región de la aneurisma (Valen-Sendstad y Steinman, 2014; Meng *et al*, 2014; Xiang *et al*, 2014; Cebral *et al*, 2014). Por esta razón, para cuantificar el riesgo de ruptura es necesario obtener información estructural precisa de la red vascular, como así también, la ubicación y forma de la aneurisma. En consecuencia, desarrollar metodologías que realicen estas tareas de forma automática surge como una necesidad y una herramienta de vital importancia para la estimación del riesgo de ruptura, y es esencial para mejorar el pronóstico de esta patología.

En el contexto del procesamiento de imágenes, el proceso de detectar y aislar estructuras en una imagen se conoce como segmentación. Hay dos técnicas de segmentación de imágenes que son usualmente utilizadas para segmentar la red vascular del cerebro. Estas técnicas están basadas en modelos y son denominadas *contornos activos* (Li *et al*, 2007; Sen *et al* 2014; Smistad *et al*, 2015) y métodos *level-set* (Manniesing *et al*, 2006; Sen *et al* 2014; Smistad *et al*, 2015). Dichas técnicas se basan en evolucionar una superficie o curva, que separan las regiones a segmentar, a partir de una condición inicial hasta alcanzar algún criterio de convergencia. La convergencia se logra mediante la minimización de una función objetivo que depende de la intensidad de la imagen.

Alternativamente, se puede considerar como criterio de convergencia alcanzar un número dado de iteraciones. La principal desventaja de las técnicas mencionadas es su fuerte dependencia a la etapa de inicialización. Principalmente, esto se debe a que una inadecuada inicialización de los parámetros del modelo, como su ubicación inicial, puede llevar a la convergencia de un mínimo local en la función objetivo, produciendo en este caso una solución incorrecta (Smistad *et al*, 2015). Para superar este inconveniente se propone segmentar la red vascular mediante un enfoque de inferencia bayesiana de manera similar a como se describe en Isoardi *et al*, 2011. En particular, los métodos bayesianos se basan en un enfoque probabilístico. Este enfoque consiste en clasificar los vóxeles de una imagen en tejidos por medio de una distribución de probabilidad. Dicha distribución depende de la intensidad del vóxel y de la clasificación de vóxeles vecinos. A diferencia de los métodos basados en modelos, el enfoque bayesiano presenta una mayor robustez en la etapa de inicialización (Cárdenas *et al*, 2016).

La estructura del trabajo es la siguiente: en la Sección 2 se exponen los materiales y se presenta el enfoque de inferencia bayesiano utilizado para segmentar la red vascular; en la Sección 3 se describen y discuten los resultados obtenidos. Finalmente, en la Sección 4 se presentan las principales conclusiones del trabajo propuesto y trabajos futuros.

2. Materiales y métodos

Materiales

El trabajo propuesto fue evaluado utilizando la base de datos AneuriskWeb (AneuriskWeb Project website, 2012). La base de datos está compuesta por 23 angiografías rotacionales 3DRA con una resolución espacial isotrópica de aproximadamente 0,3 mm (256 x 256 x 256) correspondiente a 23 pacientes que presentan una o más aneurismas. La región anatómica que se presenta en las imágenes consiste en la base del cerebro, donde se encuentran las arterias carótidas. A su vez, para cada paciente se cuenta con un modelo geométrico de la red vascular construido mediante un procedimiento semiautomático (Piccinelli *et al*, 2009) y validado por un experto. Este modelo será considerado en este trabajo como referencia de una segmentación apropiada ó *Ground Truth* (GT), tanto de la aneurisma como de la red vascular adyacente. En la Figura 1 se presenta un ejemplo de la base de datos en tres planos ortogonales donde el modelo provisto se encuentra superpuesto en color celeste.

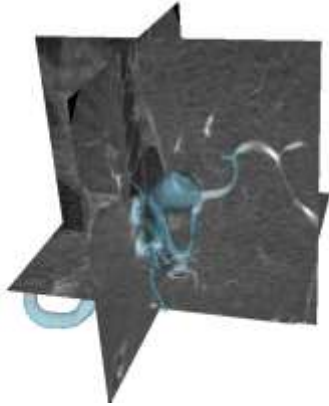


Figura 1. Imagen de angiografía rotacional 3D en tres cortes ortogonales (axial, coronal y sagital) con el modelo 3D del GT superpuesto en celeste.

El código de segmentación fue escrito en el lenguaje de programación Python y ejecutado en una PC de escritorio con un procesador Intel(R) Core i7 3.40 Ghz con 15.6 GB de memoria RAM.

Métodos

Como se mencionó en la introducción, el método propuesto se basa en un enfoque de inferencia bayesiana, donde se clasifican los vóxeles de la imagen en función de su intensidad y su entorno acorde a sangre, tejido cerebral o aire.

Formalmente el problema de inferencia bayesiana se plantea de la siguiente manera. Sea \mathbf{d} el vector correspondiente a las intensidades de grises de la imagen y \mathbf{c} el vector de clasificación para cada vóxel en las L clases posibles. Se desea encontrar para un vóxel j cualquiera, cuál es la clasificación c_j que maximiza la probabilidad condicionada $P(c_j/d_j)$, donde d_j se corresponde con la intensidad de dicho vóxel. El cálculo de $P(c_j/d_j)$ determina la clasificación para el vóxel j . Acorde con el teorema de Bayes, la relación entre la probabilidad condicionada y la probabilidad conjunta $P(c_j, d_j)$ es:

$$P(c_j/d_j) = \frac{P(c_j, d_j)}{P(d_j)}, \quad (1)$$

donde, en el contexto de la teoría de inferencia bayesiana, a $P(c_j/d_j)$ se la denomina probabilidad *a posteriori*, y a $P(d_j)$, *evidencia* de los datos. La evidencia puede expresarse en términos de la probabilidad conjunta por medio de la relación $P(d_j) = \sum_{c_j} P(c_j, d_j)$. De la ecuación (1) se puede observar que la probabilidad *a posteriori* queda completamente determinada por la probabilidad conjunta $P(c_j, d_j)$.

La probabilidad conjunta se modeliza mediante dos factores. Uno intrínseco al vóxel y otro dependiente de su entorno:

$$P(c_j, d_j) = N(d_j, \mu_{c_j}, \sigma_{c_j}) I(\beta, c_j, \{c_{N(j)}\}), \quad (2)$$

donde $N(d_j, \mu_{c_j}, \sigma_{c_j})$ se corresponde con una distribución normal con media μ_{c_j} y desviación estándar σ_{c_j} para el valor de intensidad d_j . Este factor tiene en cuenta el valor de intensidad intrínseco del vóxel y favorece que dicho vóxel sea clasificado como la clase cuya media sea más cercana al valor d_j . Los parámetros μ_{c_j} y σ_{c_j} se denominan hiperparámetros del modelo. Estos hiperparámetros describen cómo es la distribución de intensidades de la imagen. Se considera en este trabajo que cada clase tiene asociada una distribución normal de intensidades de media μ_{c_j} y desviación estándar σ_{c_j} . A su vez, $I(\beta, c_j, \{c_{N(j)}\})$ es una función de interacción que se define de la siguiente forma:

$$I(\beta, c_j, \{c_{N(j)}\}) \propto \exp\left(-\beta \sum_{i=N(j)} 1 - \delta_{c_j c_i}\right), \quad (3)$$

siendo β un parámetro de regularización, mientras que c_j representa la clase del vóxel j y $\{c_{N(j)}\}$ el conjunto de clases de los vóxeles vecinos. A su vez, $\delta_{c_i c_j}$ se corresponde con la función *delta de Kroencker* que es 1 en el caso de que $c_j = c_i$ y 0 en caso contrario. De la ecuación (3) se puede observar que la función de interacción será menor cuanto mayor sea el número de vóxeles clasificados de forma distinta al vóxel j en el vecindario. De esta forma, se favorece que la clasificación de un vóxel sea similar a la clasificación mayoritaria de sus vecinos. Por último, la interacción con los vecinos se controla mediante el parámetro de regularización β . En este trabajo el parámetro de regularización se fijó de forma empírica acorde a los datos utilizados con un valor de $\beta=10$.

De manera similar a como se describe en Isoardi *et al*, 2011, el proceso de inferencia bayesiana se puede resumir en dos pasos:

- (a) Se busca las clases más probables para cada vóxel. Esto implica maximizar (1) para cada vóxel manteniendo las clases de los vóxeles vecinos fijas.
- (b) Luego, se actualizan los hiperparámetros de forma tal que maximicen la evidencia.

Estos dos pasos son repetidos iterativamente hasta que la evidencia converge a un valor máximo o se

alcance una cantidad máxima de iteraciones. En particular, en este trabajo se fijaron 5 iteraciones. Se comprobó que para esta cantidad de iteraciones, la variación de la evidencia era menor al 1%. La inicialización del método bayesiano consiste en inicializar el valor de los hiperparámetros. Esto se hace mediante el histograma de intensidades de la imagen ajustando los valores medios y las desviaciones estándar para cada tejido por *maximum likelihood* de la misma manera que se hace en Cárdenas *et al*, 2016.

La precisión de la metodología propuesta para segmentar la red vascular circundante a la aneurisma se evalúa mediante el cálculo del *coeficiente de Dice* (CD) (Sørensen, 1957):

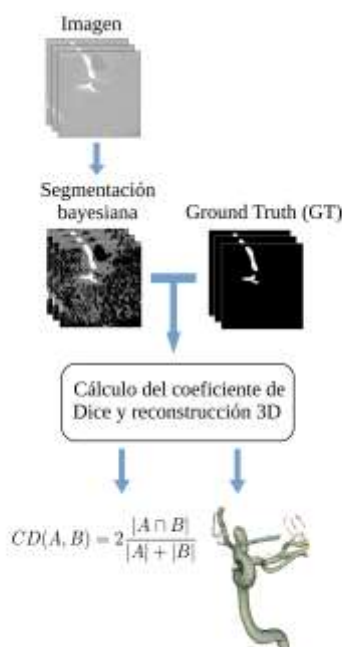
$$CD(A, B) = \frac{2|A \cap B|}{|A| + |B|}, \quad (4)$$

donde A y B representan el conjunto de vóxeles clasificados como pertenecientes al árbol arterial en la segmentación y en el GT respectivamente. El coeficiente de Dice será 1 si hay coincidencia total entre los dos conjuntos de datos y 0 si no hay coincidencias. En este trabajo, el GT es generado a partir del modelo 3D del árbol arterial provisto por la base de datos AneuriskWeb. Este modelo consiste en una malla tridimensional suavizada que es obtenida a partir de la segmentación automática de la imagen original de 3DRA que es corregida y validada por un especialista. Con este modelo se reconstruye una imagen 3D y se generan cortes 2D del volumen, paralelos a los cortes de la adquisición de angiografía original. Esta imagen es la que se considera como GT. En la Figura 2 se muestra un esquema de todo el método de trabajo

Figura 2. Esquema del método de trabajo propuesto.

3. Resultados y Discusión

Se propusieron tres conjuntos de experimentos



para evaluar la metodología propuesta. En el primer experimento se evalúa la precisión del método propuesto respecto del GT utilizando el coeficiente de Dice para el volumen completo. De esta manera se puede evaluar la sensibilidad de la técnica a los tejidos presentes. Los resultados obtenidos muestran que el método propuesto alcanza una precisión cuyo coeficiente de Dice es $0,74 \pm 0,07$ (promedio \pm desviación estándar). Si bien este valor es aparentemente bajo como para ser útil en aplicaciones clínicas, la metodología no obtiene segmentaciones incorrectas. Este número es afectado por el hecho que el GT no incluye algunas vascularizaciones presentes en la imagen de angiografía pero que, en principio, no tienen relevancia para la morfometría y hemodinámica del problema. Sin embargo, el método puede reproducir casi la totalidad del volumen del GT como se muestra en la Figura 3 y tiene el potencial de detectar automáticamente estructuras cercanas a la aneurisma con posible relevancia clínica. La principal limitación que se puede observar de la metodología propuesta es que vasos de muy pequeño espesor, típicamente 2 a 3 vóxeles, no son detectados o aparecen con discontinuidades. Esto se debe a que vasos de pequeño espesor tienen un entorno mayoritario de vecinos clasificados como tejido cerebral o aire. Por esta razón, domina el factor de interacción de la Ec. (2) para clases distintas a la de sangre. Esto da lugar a una red vascular segmentada parcialmente y que resulta disconexa. Así mismo, como se ha formulado la inferencia bayesiana independiente de la ubicación del vóxel en la imagen, ocurre que se segmentan vasos que no pertenecen a la red vascular principal. En la Figura 3 se muestra una reconstrucción 3D de una segmentación obtenida y



el GT para este experimento.

Figura 3. Segmentación de una imagen completa. Se muestran las reconstrucciones 3D en dos vistas. El volumen en azul representa coincidencia de ambas segmentaciones. En beige se muestra vascularización segmentada por el método bayesiano que no aparece en el *Ground Truth*.

De los resultados anteriores resulta que los coeficientes de Dice obtenidos en este experimento no son representativos de la precisión de la técnica debido a que se comparan segmentaciones de diferente extensión. Para estudiar la metodología propuesta en concordancia con la información provista por el GT se propone una variación de este experimento. La variante consiste en realizar la segmentación de las imágenes restringidas a un paralelepípedo que contiene al GT. De esta manera se compara la segmentación resultante sólo en el volumen donde el GT está definido. Los resultados obtenidos son mejores en comparación con el primer experimento ya que aumenta la proporción de coincidencias entre la segmentación y el GT y, en consecuencia, el coeficiente de Dice. El coeficiente de Dice promedio obtenido para este experimento fue de $0,88 \pm 0,03$. Al igual que en el caso anterior, el método bayesiano segmenta una extensión mayor de la red vascular en comparación con el GT. Sin embargo, nuevamente se observan regiones segmentadas inconexas correspondientes a vasos de pequeño espesor. En la Figura 4 se muestra un ejemplo de la segmentación obtenida en este caso junto con el GT.



Figura 4. Segmentación de una imagen restringida al volumen del *Ground Truth*. Se muestran las reconstrucciones 3D en dos vistas. El volumen en azul representa coincidencia de ambas segmentaciones. En beige se muestra vascularización segmentada por el método bayesiano que no aparece en el *Ground Truth*.

En el primer experimento se observó que la red vascular segmentada es disconexa. Esto discrepa con el GT que es conexo. Por esta razón, para comparar adecuadamente el volumen segmentado con el GT, no sólo se debe restringir la segmentación al volumen del GT sino que también se debe considerar una red vascular conexo. Por esta razón se propone el segundo experimento. Este consiste en tomar como segmentación de la red vascular la componente conexo más grande de la segmentación obtenida en el primer experimento. Se segmentan las imágenes sólo en el volumen donde el GT está definido. Con esto se elimina las pequeñas componentes disconexas y se conserva la estructura principal de la red vascular. Los resultados obtenidos ($0,89 \pm 0,03$), son similares a los del experimento anterior y sólo se

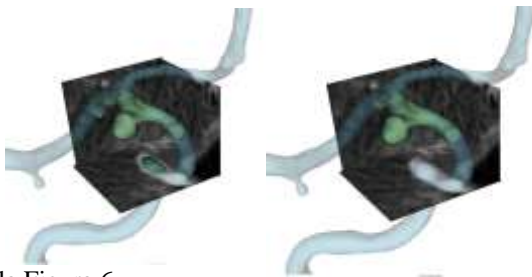
aprecia una mejora poco significativa de aproximadamente 1%. Esto se debe a que todavía se observa que la segmentación es mayor en extensión al GT. Por lo tanto, la mayor proporción del volumen que no coincide con el GT, corresponde a la red vascular principal extra que es segmentada por el método bayesiano. Se nota que la extensión extra de la red vascular aparece en los extremos del GT. En la Figura 5 se muestra un ejemplo de la segmentación obtenida en este caso



Figura 5. Segmentación de una imagen restringida al volumen del *Ground Truth* y tomando la mayor componente conexo. Se muestran las reconstrucciones 3D en dos vistas. El volumen en azul representa coincidencia de ambas segmentaciones. En beige se muestra vascularización segmentada por el método bayesiano que no aparece en el *Ground Truth*.

Con los dos experimentos anteriores se mostró que la metodología bayesiana presenta una muy adecuada exactitud para segmentar la red vascular. Sin embargo, no se ha podido estimar de forma adecuada la precisión del método ya que se segmenta una extensión mayor de la red vascular en comparación con el GT. Para tener una estimación de la precisión del método se propone segmentar una ROI mucho más localizada de la imagen. En particular, si la ROI se ubica lejos de los extremos de la red vascular, se evitan las discrepancias entre la segmentación y el GT, como se mostró en el experimento anterior. Para ello, el tercer conjunto de experimentos, fueron realizados utilizando ROIs de $40 \times 40 \times 40$ vóxeles centradas en las 24 aneurismas. Estas ROIs contienen en su totalidad al volumen de la aneurisma y fueron determinadas por un experto. Utilizar estas ROIs, además de evaluar la precisión de la metodología, permite evaluar la precisión en la región de la aneurisma que es una estructura de interés. En primer lugar se segmentaron las imágenes restringidas a las ROIs mencionadas. Se obtuvo un coeficiente de Dice promedio de $0,93 \pm 0,04$ que indica que la metodología propuesta es precisa para aplicaciones clínicas en la región de la aneurisma. En este caso no se observa volumen

extra en comparación con el GT como en los dos experimentos anteriores. En segundo lugar, se extrajo la componente conexas más grande de la segmentación anterior. Se obtuvo en este caso un coeficiente de Dice promedio de $0,92 \pm 0,05$. Ambos resultados son estadísticamente similares, aunque tomar la componente conexas disminuye levemente el coeficiente de Dice. Esto debe a que en una red vascular muy tortuosa, al tomar una ROI de las dimensiones mencionadas, artificialmente se puede obtener una imagen con sectores de sangre desconexos. Al segmentar y aplicar el criterio de conexidad, se eliminan sectores que son de red vascular según el GT pero son aparentemente desconexos. Esto provoca una leve disminución en el coeficiente de Dice. Se ilustra esta situación en



la Figura 6.

Figura 6. Segmentación de una imagen restringida a una ROI de $40 \times 40 \times 40$ vóxeles centrada en la aneurisma. En azul se muestra el *Ground Truth* completo. En verde se muestra las segmentaciones obtenidas por el método bayesiano. A la izquierda la segmentación bayesiana completa y a la derecha la segmentación resultante tomando la mayor componente conexas.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los resultados de coeficientes de Dice obtenidos para todos los experimentos realizados.

Tabla 1. Coeficientes de Dice para los experimentos realizados.

Experimento	Coefficientes de Dice
Imágenes completas	$0,74 \pm 0,07$
Imágenes restringidas al GT	$0,88 \pm 0,03$
Imágenes restringidas al GT tomando la componente conexas más grande	$0,89 \pm 0,03$
Imágenes restringidas a una ROI cúbica centrada en la aneurisma	$0,93 \pm 0,04$
Imágenes restringidas una ROI cúbica centrada en la aneurisma tomando la componente conexas más grande	$0,92 \pm 0,05$

4. Conclusiones

De los resultados obtenidos se puede observar que el método propuesto presenta una precisión adecuada para ser utilizado para segmentar la red vascular del cerebro de forma automática. Sin embargo la metodología bayesiana presenta dificultades para segmentar vasos muy pequeños. Para superar esta limitación se puede permitir que el parámetro de regularización β sea variable. De esta manera β puede ser menor en aquellas regiones donde el espesor de los vasos sea pequeño. Según la ecuación (3), la intensidad de interacción es menor cuanto menor sea el valor de β . Esto permite que la clasificación sea menos sensible a la interacción con vecinos y dependiente en mayor medida del valor intrínseco del vóxel. Otra alternativa para mejorar la segmentación de pequeños vasos es la de introducir en el cálculo de la probabilidad *a posteriori* una probabilidad *prior* de forma. Los *priors* de forma pueden utilizarse para favorecer en la segmentación a las estructuras tubulares presentes en la imagen. De esta manera los pequeños vasos serían detectados más fácilmente y se penalizarían las discontinuidades. Una idea similar ha sido explorada en el marco de segmentación basada en *level-set* (Cremers *et al*, 2003).

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y por los subsidios M028-2016 SECTyP-UNCuyo, L017-2016 SECTyP-UNCuyo, L042-2016 SECTyP-UNCuyo, PICTO-2016-0054 UNCuyo-ANPCyT y PIP 112 201301 00256 CONICET.

5. Referencias

- Thompson, B.G. y otros catorce autores, (2015). *Guidelines for the Management of Patients With Unruptured Intracranial Aneurysms*, Stroke 46, 2368-2400.
- Al-Khindi, T. y otros dos autores, (2010). *Cognitive and Functional Outcome After Aneurysmal Subarachnoid Hemorrhage*, Stroke 41, 1-18.
- Yoon, N. K. y otros tres autores, (2016). *Imaging of cerebral aneurysms: a clinical perspective*, Neurovascular Imaging 2, 2-6.

- van Rooij, W. J. y otros cuatro autores, (2008). *3D Rotational Angiography: The New Gold Standard in the Detection of Additional Intracranial Aneurysms*, American Journal of Neuroradiology 29 (5), 976-979.
- Steiner, T. y otros cinco autores, (2013). *European Stroke Organization Guidelines for the Management of Intracranial Aneurysms and Subarachnoid Haemorrhage*, Cerebrovascular Diseases 35, 93-112.
- Morita, A. y otros cuatro autores, (2005). *Risk of rupture associated with intact cerebral aneurysms in the Japanese population: a systematic review of literature from Japan*, Journal of Neurosurgery Vol 102, No 4, 601-606.
- Wermer, M. J. H. y otros tres autores, (2007). *Risk of Rupture of Unruptured Intracranial Aneurysms in Relation to Patient and Aneurysm Characteristics*, Stroke 38, 1404-1410.
- Rahman, M. y otros ocho autores, (2010). *Size Ratio Correlates With Intracranial Aneurysm Rupture Status*, Stroke 41, 916-920.
- Valen-Sendstad, K. y Steinman, D.A., (2014). *Mind the Gap: Impact of Computational Fluid Dynamics Solution Strategy on Prediction of Intracranial Aneurysm Hemodynamics and Rupture Status Indicators*, American Journal of Neuroradiology 35, 536-543.
- Meng, H. y otros tres autores, (2014). *High WSS or Low WSS? Complex Interactions of Hemodynamics with Intracranial Aneurysm Initiation, Growth, and Rupture: Toward a Unifying Hypothesis*, American Journal of Neuroradiology 35, 1254-1262.
- Xiang, J. y otros tres autores, (2014). *CFD: Computational Fluid Dynamics or Confounding Factor Dissemination? The Role of Hemodynamics in Intracranial Aneurysm Rupture Risk Assessment*. American Journal of Neuroradiology 35, 1849-1857.
- Cebral J. R. y otros ocho autores, (2014). *Analysis of hemodynamics and wall mechanics at sites of cerebral aneurysm rupture*. Journal of NeuroInterventional Surgery 7 (7), 530-536.
- Sen, Y. y otros dos autores, (2014). *Image segmentation methods for intracranial aneurysm haemodynamic research*, Journal of Biomechanics 47, 1014-1019.
- Smistad, E. y otros cuatro autores, (2015). *Medical Image Segmentation on GPUs – A Comprehensive review*, Medica Image Analysis 20, 1-18.
- Li, C. y otros tres autores, (2007). *Implicit Active Contours Driven by a Local Binary Fitting Energy*, IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition.
- Manniesing, R. y otros cinco autores, (2006). *Level set based cerebral vasculature segmentation and diameter quantification in CT angiography*, Medical Image Analysis 10 , 200-214.
- Isoardi, R.A. y otros dos autores, (2011). *Maximum Evidence Method for classification of brain tissues in MRI*, Pattern Recognition Letters 32 , 12-18.
- Besag, J., (1986). *On the statistical analysis of dirty pictures*, Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological), 259-302.
- Piccinelli, M. y otros cuatro autores, (2009). *A Framework for Geometric Analysis of Vascular Structures: Application to Cerebral Aneurysms*, IEEE Transactions on Medical Imaging Vol 28, No 8, 1141-1155.
- AneuriskWeb Project website (2012), <http://ecm2.mathcs.emory.edu/aneuriskweb>. Emory University, Department of Math&CS.
- Cárdenas R. y otros dos autores, (2016). *Estrategia robusta de inicialización de parámetros para un algoritmo de segmentación Bayesiana*, 7º Congreso Latinoamericano de Física Médica.
- Sørensen, T. (1957). *A method of establishing groups of equal amplitude in plant sociology based on similarity of species and its application to analyses of the vegetation on Danish commons*. Kongelige Danske Videnskabernes Selskab 5, 1-34.
- Cremers, D. y otros dos autores, (2003). *Towards Recognition-based Variational Segmentation Using Shape Priors and Dynamic Labeling*. 4th International Conference on Scale Space Theories in Computer Vision, LNCS Vol 2695, 388-400.

03TCQ. Propiedades finales de materiales compuestos a base de polietileno de alta densidad con arcilla illítica y metacaolín

Final properties of composite materials based on high density polyethylene filled with illite clay and metakaolin

Olivia V. López¹, Ma. Gabriela Passaretti¹, Cecilia I. Paulo³, Andrés E. Ciolino^{1,3},
Mario D. Ninago^{1,4}, Marcelo A. Villar^{1,3}

1. Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km. 7, (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
2. Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro, CIFICEN (UNCPBA-CONICET), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Av. del Valle 5737, (7400) Olavarría, Buenos Aires, Argentina.
3. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
4. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Universidad Nacional de Cuyo (FCAI-UNCuyo), Bernardo de Irigoyen 375, (5600) San Rafael, Mendoza, Argentina. mninago@fcai.uncu.edu.ar

Resumen

Los compuestos poliméricos son materiales reforzados con bajas concentraciones de cargas. Actualmente, los rellenos más utilizados son los de tipo mineral debido a su bajo costo y alta disponibilidad. La arcilla illita (AI) es un silicato de la familia de las micas, mientras que el metacaolín (MC) es un aluminosilicato activado obtenido por calcinación del caolín. En este trabajo, se realizó la caracterización estructural de partículas de AI y MC mediante Difracción Laser (DL), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Infrarroja (FTIR) y Difracción de Rayos X (XRD). Por DL se observó una distribución de partículas bimodal para AI y unimodal para MC. Se prepararon compuestos con dos concentraciones de relleno (1 y 5 % p/p de MC y AI) en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE). Los materiales obtenidos resultaron homogéneos, translúcidos y fáciles de manipular. Aunque por SEM se evidenció una buena distribución de los rellenos en la matriz, los resultados obtenidos a partir de ensayos de tracción revelaron una reducción en la ductilidad final de las películas de HDPE. La presencia de partículas de AI y MC incrementó tanto la capacidad de barrera a la radiación como la opacidad de las películas, comparado con los valores obtenidos para la matriz de HDPE, sin comprometer significativamente la transparencia.

Palabras clave: Metacaolín, arcilla illítica, compuestos poliméricos, propiedades finales.

Abstract

Polymeric composites are reinforced materials with low filler concentration. Currently, mineral clays are the most used materials as fillers of composites due to their relative low cost and high availability. Illite clay (AI) is a silicate of the mica family; meanwhile metakaolin (MK) is an activated aluminosilicate, obtained by the calcination of kaolin. In this work, a structural characterization of AI and MK particles were performed by Laser Diffraction (LD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transformed Infrared (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD). LD test showed a unimodal particle distribution for MK and bimodal particle distribution for AI. Both fillers were incorporated to a high density polyethylene (HDPE) matrix at two concentrations (1 and 5 % w/w). Obtained composites resulted homogeneous, translucent, and easy to handle. A good distribution of both fillers in the HDPE matrix was observed by SEM. However, it was evidenced a reduction in the films ductility by the addition of both minerals. Notwithstanding AI and MK particles acted as physical barrier against both UV and visible radiation increasing UV barrier capacity and opacity of HDPE based materials, without compromising films transparency.

Keywords: Metakaolin, illite clay, polymeric composites, final properties

1. Introducción

El interés industrial en compuestos de matriz polimérica con cargas minerales ha aumentado considerablemente en las últimas décadas debido a la versatilidad de usos y aplicaciones que presentan este tipo de materiales (Dubois, 2002; Gopakumar, 2002). Actualmente, los materiales más utilizados como carga en los compuestos poliméricos y de mayor interés comercial, son los rellenos de tipo mineral. Por otra parte, la obtención de minerales es una de las actividades mineras con mayor desarrollo en la zona centro de la provincia de Buenos Aires, donde cerca de 13 M tn de material es triturado, empleando a más de 2.500 personas (Minería Metalífera y Rocas de Aplicación, 2016). Por lo tanto, el potencial geológico argentino ofrece reservas minerales de bajo costo que pueden ser claves para el desarrollo de nuevos materiales.

El metacaolín es un aluminosilicato activado y ampliamente utilizado en la formulación de cementos, que se obtiene por calcinación térmica de caolín. Este proceso, produce una transformación de su estructura cristalina, que ayuda a mejorar las propiedades mecánicas y la durabilidad final del hormigón (Sujjavanich, 2017; da Silva Andrade, 2018). La arcilla illítica es un silicato de la familia de las micas, formado por una capa octaédrica de aluminio intercalada entre dos capas de sílice (Zhang, 2016). Se usa comúnmente en la industria cosmética como un aditivo en máscaras faciales, champú y jabones, así como también en la formulación de materiales compuestos (Jurgelanea, 2017).

Por otra parte, el poli(etileno), PE, es uno de los polímeros “commodities” más empleado en la fabricación de envases y productos. Su amplia versatilidad proviene de su buena resistencia química, inocuidad, baja permeabilidad al vapor de agua, excelente capacidad como aislante eléctrico y ligereza de peso. Dependiendo de las condiciones de polimerización, se pueden obtener PEs con diferente grado y tipo de ramificaciones, lo que da lugar a materiales de diferente densidad y cristalinidad (Horst, 2012).

Aunque el PE y sus diferentes variedades han sido extensamente estudiadas, la búsqueda de nuevos usos y aplicaciones es permanente. En las últimas décadas, se han empleado distintos métodos de modificación para obtener nanocompuestos de polietileno/mont-morillonita y polietileno/bentonita mediante mezclado con materiales inorgánicos (Horst, 2012; Ninago, 2017). Sin embargo, el empleo de arcilla illítica y metacaolín como relleno mineral en la formulación de compuestos, es una alternativa escasamente estudiada. Así el objetivo de

este trabajo fue obtener y caracterizar materiales compuestos a base de polietileno de alta densidad (HDPE) y partículas minerales de metacaolín y arcilla illítica. Además, se analizó la influencia de la carga sobre la estructura y las propiedades mecánicas y ópticas del HDPE.

2. Materiales y métodos

Se empleó un polietileno comercial de alta densidad (NG7000, Dow-Polisur S.A.) con un índice de fluidez de 11 a 190 °C/21,6 Kg ASTM D1238 y dos tipos de partículas minerales: arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC) provenientes de la ciudad de Olavarría (Buenos Aires, Argentina).

La morfología de las partículas se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), empleando un microscopio electrónico JEOL JSM-35 CF, con detector de electrones secundarios a 10 kV. Las muestras fueron previamente dispersadas, empleando un flujo de aire, sobre una cinta adhesiva conductora de aluminio (3M[®]) y recubiertas con una capa de oro mediante sputtering. Además, se complementó la caracterización por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro Nicolet 520 FT-IR en el rango 400-4000 cm⁻¹.

La identificación de la estructura cristalina de las partículas fue estudiada por Difracción de Rayos X (XRD). Los difractogramas se obtuvieron usando un difractómetro Philips PW1710, provisto de un tubo y ánodo de cobre, operando a 45 KV, 30 mA y 2 θ variando desde 5 hasta 40°.

La distribución de tamaño de partículas se determinó a través de ensayos de Difracción Laser (LD), empleando un equipo Horiba Partica LA-950.

Para la preparación de los compuestos se procesaron en fundido mezclas de HPDE con AI y MC (0, 1 y 5 % p/p) empleando una mezcladora Atlas Laboratory a 160 °C y 40 rpm durante 15 min. Los materiales obtenidos se denominaron HDPE-#AI y HDPE-#MC (el símbolo # representa la cantidad de relleno incorporado; 0, 1 y 5 % p/p). Las películas se obtuvieron mediante termo-compresión en una prensa hidráulica a 160 °C y 180 kg cm⁻² durante 6 minutos.

La distribución de partículas en la matriz de HDPE se estudió mediante SEM, evaluándose además la homogeneidad y apariencia de los materiales obtenidos. Se empleó un microscopio electrónico JEOL JSM-35 CF, con detector de electrones secundarios. Las películas fueron crio-fracturadas y recubiertas con una fina capa de oro mediante sputtering.

El comportamiento mecánico de las películas se estudió a partir de ensayos de tracción realizados en una máquina universal Instron 3369 a 25 °C. Se registraron las curvas de tensión deformación y a partir de las mismas se calculó el módulo elástico (E), el esfuerzo de tensión máximo (σ) y la elongación a la rotura (ϵ). De cada muestra se ensayaron al menos 10 probetas, reportándose el valor promedio obtenido.

La capacidad de barrera a la radiación UV, la opacidad y la transparencia de las películas fue estudiada por Espectroscopia UV-Vis. Así, se obtuvieron espectros de absorción entre 200 y 800 nm en un espectrofotómetro Shimadzu UV-160, empleando una cubeta de cuarzo. La opacidad de las películas se calculó a partir del área bajo la curva registrada entre 400 y 700 nm, de acuerdo al método reportado por Piermaría *et al.* (2011). Mientras que la transparencia se evaluó a 600 nm, teniendo en cuenta el espesor de las películas. Las muestras se analizaron al menos por triplicado.

El color de las películas se determinó en un colorímetro Hunterlab UltraScan XE en modo transmitancia. Se registraron la luminosidad *L* y los parámetros de cromaticidad *a* (verde-rojo) y *b* (amarillo-azul) de la escala Hunter. Se realizaron al menos 10 determinaciones en diferentes puntos al azar y se calcularon los valores promedio de las mismas.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan las micrografías SEM correspondientes a las partículas de arcilla illítica y metacaolín. Para la arcilla illítica se observaron agregados pseudo-esféricos, presentando una distribución de partículas donde coexisten entidades pequeñas e irregulares así como también partículas de mayor tamaño. Por otra parte, aunque las partículas de metacaolín exhibieron una morfología irregular, se observa una distribución más homogénea en cuanto al tamaño de las partículas.

Los espectros FTIR de las partículas minerales se presentan en la Figura 2. Entre las bandas más importantes detectadas para la arcilla illítica, se encuentra la señal en 3440 cm^{-1} que se atribuye principalmente al estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH). En la región de 1611 cm^{-1} aparece una pequeña señal asociada a moléculas de agua adsorbidas físicamente sobre las laminillas de la arcilla illítica. Por otra parte, la presencia de bandas en 530 y 470 cm^{-1} confirmaron los enlaces Al-OH propios de los aluminosilicatos. Finalmente, a 1000 cm^{-1} se observa una banda intensa de absorción atribuida a los enlaces Si-O-Si (Sedmale, 2017).

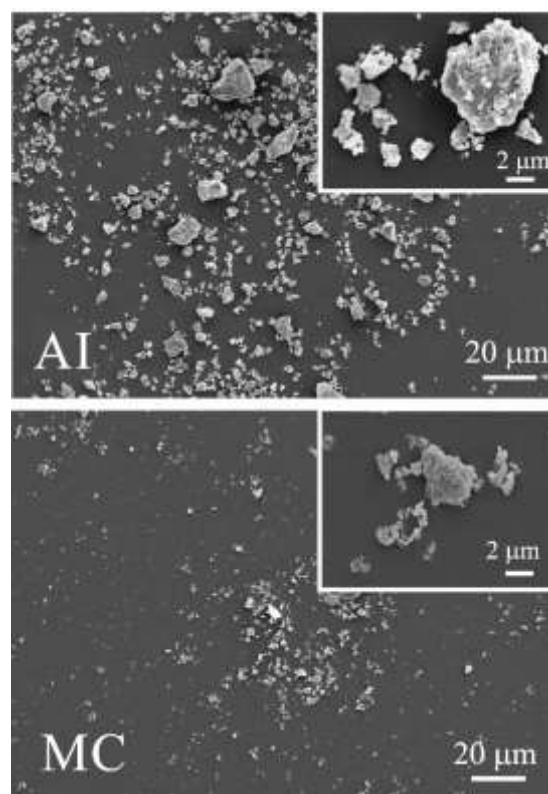


Figura 1. Micrografías SEM de partículas de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC).

En el caso del metacaolín, se identificaron las bandas típicas del mineral a 3420 cm^{-1} (deformación -OH), 1612 cm^{-1} (vibración del enlace del agua absorbida en la superficie o atrapada en las cavidades), 1097 cm^{-1} (vibración de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al) y 685 cm^{-1} (vibración simétrica del enlace Si-O) (Belmokhtar, 2017).

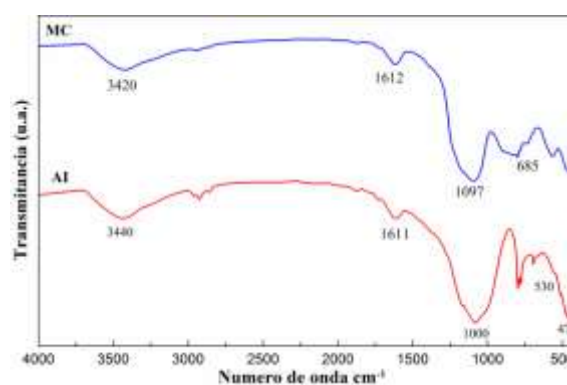


Figura 2. Espectros FTIR de la arcilla illítica (AI) y del metacaolín (MC).

Para complementar la caracterización estructural de las partículas minerales estudiadas se llevó a cabo un estudio cristalográfico mediante XRD. La Figura 3 presenta los difractogramas correspondientes a la arcilla illítica y al metacaolín. En el caso de la arcilla

illítica, se pueden apreciar picos característicos ubicados en ángulos $2\theta = 19,7^\circ$ y $34,9^\circ$ que pueden atribuirse a las reflexiones características de la esmectita e illita, respectivamente (Wang, 2017). Por otra parte, el metacaolín presentó señales de difracción en el rango 2θ entre 18° y 38° , que es característico de fases amorfas que se encuentran presentes en metacaolines (Kenne Diffo, 2015). Además, a partir del espectro se detectaron impurezas de mica, cuarzo y caolinita.

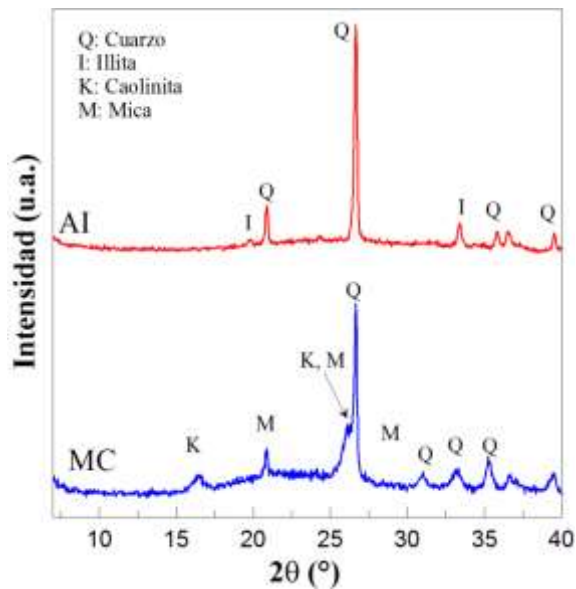


Figura 3. Difractogramas XRD de la arcilla illítica (AI) y del metacaolín (MC).

En la Figura 4, se muestran las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas por difracción láser (LD) para AI y MC. En el caso de AI se observó una distribución bimodal de partículas, con tamaños promedio de $\sim 8,7 \mu\text{m}$ y $\sim 40,1 \mu\text{m}$. Cabe destacar que, en esta muestra la proporción de partículas de menor tamaño representó más del 50 % del total de la muestra.

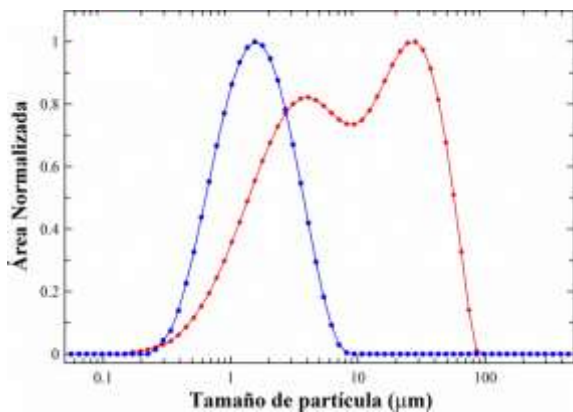


Figura 4. Distribución de tamaño de partículas de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC).
Símbolos: (●) AI y (●) MC

Por otra parte, las partículas de MC presentaron una única población de partículas con un tamaño promedio de $\sim 1,0 \mu\text{m}$. Como puede observarse, los valores obtenidos por DL resultaron menores a los observados por SEM. Esto podría estar relacionado con la mejor dispersión de las partículas durante el ensayo en flujo de aire en el equipo de difracción.

Las películas de los compuestos a base de HDPE, con arcilla illítica y metacaolín resultaron homogéneas, translúcidas, flexibles y de color amarillo-rojizo y gris-azulado, respectivamente. En la Figura 5 y 6 se presentan las micrografías SEM de la superficie de fractura de las películas obtenidas. En ambos compuestos se observó una buena distribución de las partículas en la matriz. En este aspecto, Suhaida *et al.* (2011) reportaron que la forma irregular de las partículas provee un área superficial suficiente que permite que el relleno se disperse bien y se fije de manera adecuada a la matriz.

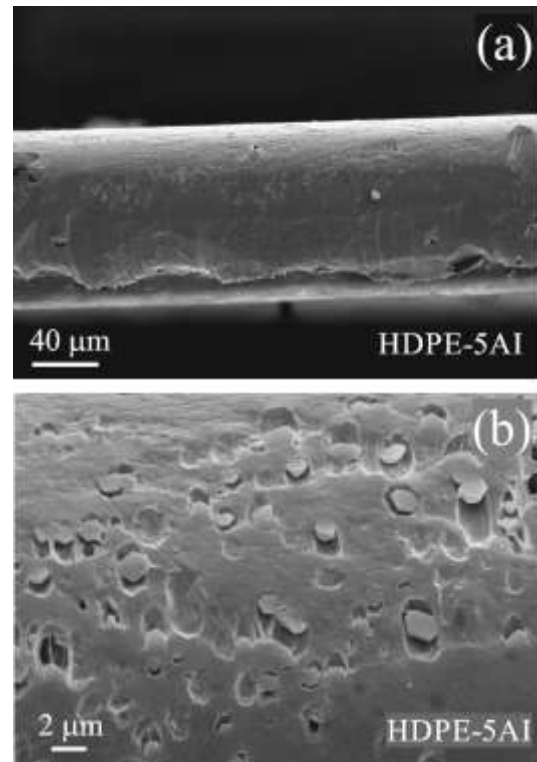


Figura 5. Micrografías SEM de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) con 5 % p/p de arcilla illítica (AI): (a) 600x y (b) 10000x.

En los compuestos HDPE-5AI si bien se evidenció una buena dispersión de las partículas, se detectó la presencia de micro-aglomerados de arcilla illítica (Figura 5a). La formación de aglomerados podría relacionarse con el carácter hidrofílico de las partículas minerales en contraste con la naturaleza hidrofóbica de la matriz sintética. La ocurrencia de estos aglomerados conduce al desprendimiento de

las láminas que conforman la arcilla illítica, formándose así pequeños poros e intersticios que conducen a una baja interacción entre la matriz y el relleno mineral (Figura 5b).

Los compuestos con 5 % p/p de metacaolín presentaron una superficie de fractura con mayores irregularidades (Figura 6a) y la ausencia de aglomerados. Además, se observó una mejor adhesión entre la interfase partículas-HDPE, (Figura 6b). Esta interfase continua es típica de partículas que se encuentran bien adheridas a una matriz polimérica, donde las fuerzas de adhesión son mayores a las fuerzas de fractura (Castillo, 2013).

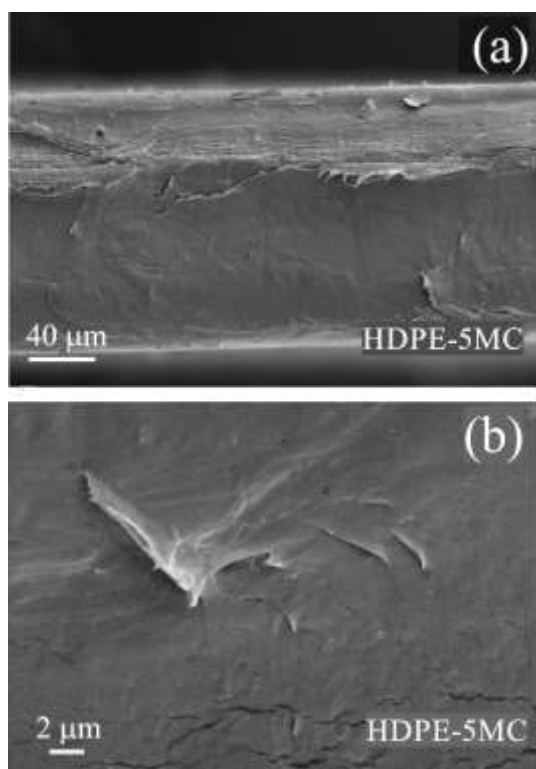


Figura 6. Micrografías SEM de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) con 5 % p/p de metacaolín (MC): (a) 600x y (b) 10000x.

Las propiedades mecánicas de las películas de HDPE y de los compuestos con arcilla illítica y metacaolín se presentan en la Tabla 1.

Los valores de resistencia a la tracción y módulo elástico de los compuestos no presentaron cambios significativos a partir de la incorporación de los rellenos a la matriz. Con respecto a la elongación a la rotura, la incorporación de partículas produjo una reducción de esta propiedad en todos los compuestos estudiados. Para el caso de las formulaciones con 1 y 5 % p/p de AI, la elongación a la rotura se redujo en un 93 y 90 %, respectivamente. Mientras que la adición de 1 y 5 % p/p de MC produjo una disminución de dicha propiedad en un 84 y 57 %,

respectivamente. Este efecto podría estar asociado a los diferentes tamaños que presentaron los rellenos estudiados y la baja compatibilidad que existen entre los rellenos naturales y la matriz sintética (Pegoretti, 2007). En este sentido, Sarifuddin *et al.* (2013) reportaron una disminución en el desempeño mecánico de la matriz polimérica debido a este fenómeno de incompatibilidad.

Tabla 1. Propiedades mecánicas y transparencia de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) y compuestos de HDPE con 1 y 5 % p/p de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC)

Muestra	σ (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)	Transparencia (mm ⁻¹)
HDPE	21 ± 1	1089 ± 65	670 ± 21	1,72 ± 0,06
HDPE-1AI	21 ± 2	940 ± 70	66 ± 4	1,65 ± 0,07
HDPE-5AI	21 ± 2	1151 ± 47	40 ± 3	2,4 ± 0,07
HDPE-1MC	20 ± 1	850 ± 98	285 ± 21	1,37 ± 0,16
HDPE-5MC	23 ± 2	1091 ± 60	104 ± 9	1,70 ± 0,17

Resistencia a la tracción (σ), Módulo elástico (E) y máxima elongación a la rotura (ϵ).

El efecto de la incorporación de partículas minerales sobre las propiedades ópticas de las películas de HDPE se muestra en la Figura 7. Los valores de luminosidad de la matriz de HDPE se vieron ligeramente reducidos en un 10 y 5 %, para las muestras con 5 % p/p de AI y MC, respectivamente (Figura 7a). Con respecto a los parámetros de cromaticidad, el efecto más notorio se evidenció en los valores de *b*. En este sentido, las muestras con 1 y 5 % p/p de arcilla illítica presentaron incrementos en los valores de *b* en 5 y 15 veces, respectivamente. Mientras que las muestras con 1 y 5 % de MC mostraron un incremento de 2,5 y 5 veces respecto a los valores obtenidos para la matriz de HDPE (Figura 7b). Así, la incorporación de las partículas favoreció el desarrollo de materiales con una tonalidad hacia la gama del amarillo-rojizo para los compuestos con arcilla illítica y gris-azulado en los compuestos con metacaolín. Siendo este resultado coherente con la apariencia final de las películas.

Los espectros UV-Vis de los materiales que pueden actuar como barrera a la radiación UV presentan un pico de absorción entre 250 y 300 nm. En este sentido, todos los materiales estudiados presentaron dicho pico localizado en esa región, confirmando así su capacidad de absorción de radiación UV (Figura 7). Así, la opacidad y la absorción a la radiación UV se incrementó en los compuestos de manera creciente con la concentración de partículas. Para un 5 % p/p de AI y MC, se observó un incremento en la absorción de 1,4 veces respecto del valor obtenido para la matriz de HDPE. Este efecto puede atribuirse a que la presencia de las partículas

obstaculiza el pasaje de la radiación visible y UV a través de la matriz de HDPE. Resultados similares se han reportado en la literatura para compuestos poliméricos reforzados con partículas minerales (Mbey, 2012; Ninago, 2017). Por otra parte, la determinación de la opacidad en materiales compuestos que pueden ser usados como envases, puede considerarse como un parámetro relevante debido a que esta propiedad influye en la aceptabilidad del producto envasado por parte del consumidor.

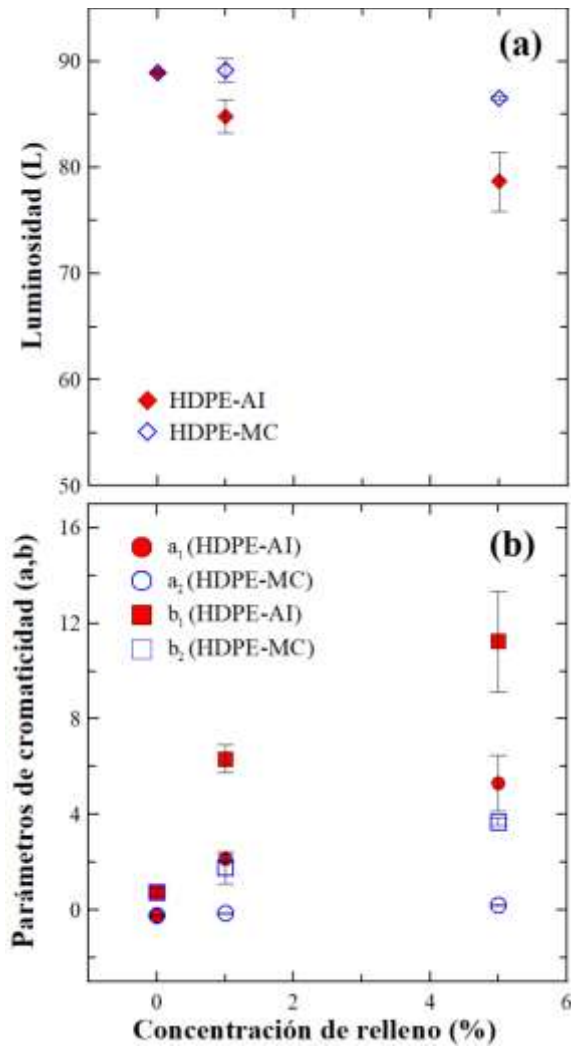


Figura 7. Parámetros de color de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) y compuestos de HDPE con 1 y 5 % p/p de arcilla illítica (AI) y metacoolín (MC): (a) Luminosidad, L y (b) cromaticidad (a_1 y a_2) rojo-verde; (b_1 y b_2) amarillo-azul.

En la Figura 8 se muestran los valores de opacidad para los compuestos procesados con 1 y 5 % p/p de relleno, respecto de los valores obtenidos para la matriz de HDPE. Las películas del material compuesto HDPE-5AI presentaron un incremento en la opacidad de un 38 %, comparado con el valor obtenido en la matriz de HDPE (Figura 8a); mientras que

para el material compuesto HDPE-5MC el aumento en la opacidad fue de tan sólo 18 % (Figura 8b).

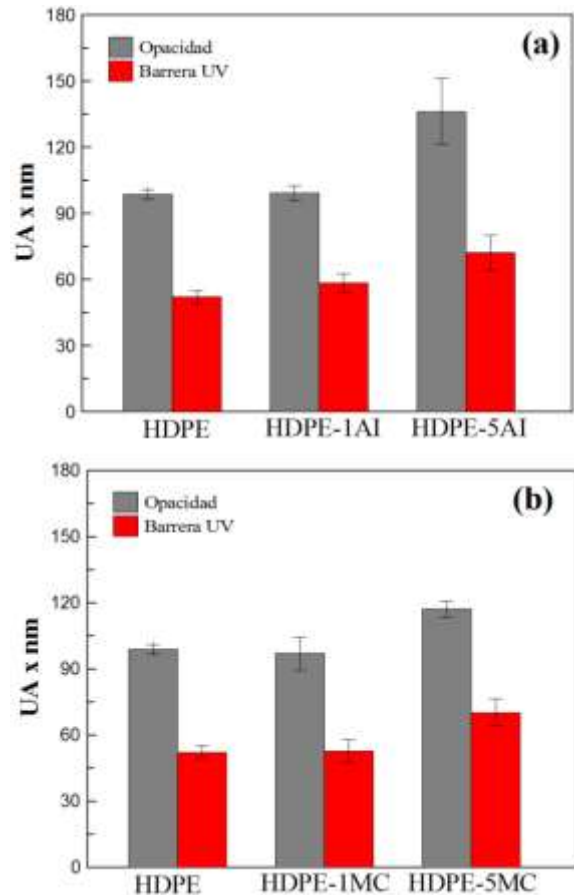


Figura 8. Capacidad de barrera a la radiación UV y opacidad de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) y compuestos de HDPE con 1 y 5 % p/p de arcilla illítica (AI) y metacoolín (MC)

Por otra parte, la incorporación de 5 % p/p de AI dio como resultado una disminución de la transparencia debido a un aumento en la absorción a 600 nm. Sin embargo, para los otros materiales estudiados no se observaron cambios significativos (Tabla 1). Estos cambios en las propiedades ópticas podrían atribuirse a varios factores: el tamaño del relleno, su disposición espacial, como así también a la distribución y dispersión del mismo dentro de la matriz (Kampeerappun, 2007). De esta manera, partículas más grandes que la longitud de onda de la luz visible podrían obstruir el paso de la misma, otorgándole a las películas a base de polietileno de alta densidad, una funcionalidad adicional.

4. Conclusiones

En este trabajo se demostró la factibilidad de procesar polietileno de alta densidad en presencia de diferentes cargas minerales. Las películas obtenidas por termo-compresión resultaron translúcidas y fáciles de manipular. La incorporación de partículas

minerales condujo a un mayor desarrollo de color hacia la tonalidad amarillo-rojizo para los compuestos con arcilla illítica y gris-azulado para los compuestos con metacaolín. La eficiencia del procesamiento térmico se reflejó en la homogeneidad de las superficies de fractura y en la buena distribución de ambas cargas en la matriz de HDPE.

A partir de los resultados obtenidos se evidenció que la incorporación de arcilla illítica y metacaolín incrementa la capacidad de absorción de la radiación UV, otorgándole a las películas a base de polietileno una funcionalidad adicional, convirtiéndolos en materiales aptos para ser empleados en envases de productos que puedan ser susceptibles a la rancidez oxidativa catalizada por luz UV.

5. Referencias

- Belmokhtar N; Ammari M; Brigui J; Ben allal L. (2017). *Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge*. Construction and Building Materials. 146, 621–629.
- Castillo LA; Barbosa SE; Capiati NJ. (2013). *Surface-Modified Talc Particles by Acetoxy Groups Grafting: Effects on Mechanical Properties of Polypropylene/Talc Composites*. Polymer Engineering and Science. 53, 89-95.
- da Silva Andrade D; da Silva Rêgo JH; Morais PC; Frías Rojas M. (2018) *Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica*. Construction and Building Materials, 159, 18–26.
- Dubois AMP; Garces TSJ; Jerome R. *Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties*. Polymer, 43, 2123-2132
- Gopakumar TG; Lee JA; Kontopoulou M; Parent JS. (2002). *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*. Polymer, 43 (20), 5483–5491.
- Horst MF; Quinzani LM; Failla MD. (2012) *Rheological and barrier properties of nanocomposites of HDPE and exfoliated montmorillonite*. Journal of Thermoplastic Composite Materials. 27 (1), 106-125.
- Jurgelanea I; Sevjakova V; Dzene L. (2017) *Influence on illitic clay addition on the stability of sunflower oil in water emulsion*. Colloids and Surfaces A. 529, 178-184.
- Kampeerapappun PP; Aht-Ong D; Pentrakoon D; Srikulkit K. (2007). *Preparation of cassava starch / montmorillonite composite film*. Carbohydrate Polymers, 67. 155-163.
- Kenne Dikko BB; Elimbi A; Cyr M; Dika Manga J; Tchakoute Kouamoá M. (2015). *Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers*. Journal of Asian Ceramic Societies, 3, 130-138.
- Mbey JA; Hoppe S; Thomas F. (2012). *Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties*. Carbohydrate Polymers, 88 (1). 213-222.
- Ministerio de Hacienda y Finanzas Públicas. Presidencia de la Nación. *Minería Metalífera y Rocas de Aplicación*. Informes de cadenas de valor. AÑO 1 - N° 2. Mayo 2016
- Ninago MD; López OV; Passaretti MG; Horst MF; Lassalle VL; Carbajal Ramos I; Di Santo R; Ciolino AE; Villar MA. (2017). *Mild microwave-assisted synthesis of aluminum-pillared bentonites Thermal behavior and potential applications*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 129 (3), 1517-1531.
- Pegoretti A; Dorigato A; Penati A. (2007). *Tensile mechanical response of polyethylene – clay nanocomposites*. eXPRESS Polymer Letters, 1 (3), 123-131.
- Piermaría J; Bosch A; Pinotti A; Yantorno O; García MA.; Abraham A. (2011). *Kefiran films plasticized with sugars and polyols: water vapor barrier and mechanical properties in relation to their microstructure analyzed by ATR/FT-IR spectroscopy*. Food Hydrocolloids, 25 (5), 1261-1269.
- Sarifuddin N; Ismail H. (2013). *Comparative study on the effect of bentonite or feldspar filled low-density polyethylene / thermoplastic sago starch / kenaf core fiber composites*. BioResources, 8, (3), 4238-4257.
- Sedmale G; Randers M; Rundans M; Seglins V. (2017). *Application of differently treated illite and illite clay samples for the development of ceramics*. Applied Clay Science. 146, 397–403.
- Suhaida SI; Ismail H; Palaniandy S. (2011). *Study of the effect of different shapes of ultrafine silica as fillers in natural rubber compounds*. Polymer Testing, 30 (2), 251-259.

Sujjavanich S; Suwanvitaya P; Chaysuwan D; Heness G. (2017) *Synergistic effect of metakaolin and fly ash on properties of concrete*. Construction and Building Materials. 155, 830-837.

Wang W; Tian G; Zong L; Zhou Y; Kang Y; Wang Q; Wang A. (2017) *From illite / smectite clay to mesoporous silicate adsorbent for efficient removal of chlortetracycline from water*. Journal of Environment al Sciences, 51, 31-43.

Zhang S; Sheng JJ; Qiu Z. (2016) *Water adsorption on kaolinite and illite after polyamine adsorption*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 142, 13-20.

04TCQ. Clasificación de datos de factores de riesgo clínico mediante métodos de aprendizaje automático

Clinical risk factors data classification with machine learning methods

Luis G. Moyano^{1,2}, Daniel Millán^{2,3}, Ariel Curiale^{2,4}, Nora A. E. Moyano^{2,3}, Juan Manuel Gomez Portillo⁵

1. FCEN – Universidad Nacional de Cuyo. Padre Jorge Contreras 1300, 5500 Mendoza, Argentina. 2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – CONICET. 3. FCAI – Universidad Nacional de Cuyo. Bernardo de Irigoyen 375, 5600 San Rafael, Mendoza, Argentina. 4. Departamento de Física Médica, Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, Avenida Bustillo 9500, 8400 S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina. 5. Universidad de Mendoza, Av. Boulogne Sur Mer 683, 5500 Mendoza.

Resumen

El área de Aprendizaje Automático (Machine Learning) cuenta con potentes herramientas para el análisis de datos en cualquier sector productivo que genere datos que puedan ser utilizados para mejorar sus procesos y operaciones. Este es el caso del área de la salud. El estudio de factores de riesgo es central en la prevención de enfermedades y, como tal, ha sido analizado en el campo de la medicina desde sus inicios. La comprensión detallada de cuál es la contribución de los distintos factores, modificables y no modificables, a una determinada enfermedad es de fundamental importancia para la posterior actuación del profesional médico y para la correcta evaluación de las probabilidades de morbimortalidad del paciente. En los últimos años, se han comenzado a plantear específicamente diversos tipos de algoritmos de aprendizaje automático, tanto para determinar la influencia de este tipo de factores en el riesgo clínico, como para estratificar, segmentar y clasificar cohortes de pacientes. En este trabajo ilustramos el uso de este tipo de técnicas de aprendizaje automático y estadístico sobre una base de datos de factores de riesgo clínicos empírica, haciendo énfasis en la facilidad de implementación y aplicabilidad general de estas técnicas a otras áreas productivas.

Palabras clave: aprendizaje automático, aprendizaje estadístico, factores de riesgo, clasificación

Abstract

The field of Machine Learning is equipped with powerful data analysis tools applicable to any productive area that generates data, useful for improving its processes and operations. This is especially true in the healthcare sector. The study of risk factors is paramount to disease prevention and has been analysed by the medical community since its beginnings. A detailed understanding of the contribution of each risk factor, modifiable and non-modifiable, to a given disease is central for the subsequent action of the healthcare professional and for a correct assessment of patient morbimortality probabilities. In the last few years, the use of machine learning algorithms has become more frequent both to determine the influence of such factors in clinical risk, as well as to stratify, segment and classify patient cohorts. In this work, we illustrate the use of these kind of machine learning and statistical techniques on an empirical clinical risk factor database, stressing its straightforward implementation and the general applicability of these techniques to other productive sectors.

Keywords: machine learning, statistical learning, risk factors, classification

1. Introducción

El aprendizaje automático es un área de las ciencias de la computación, y comprende modelos y algoritmos que se caracterizan por aprender (es decir, producir modelos adecuados) a partir de un conjunto de datos con el objetivo de ejecutar determinadas tareas (Wu *et al.*, 2010; Ross *et al.*, 2016). Estos modelos y algoritmos han sido desarrollados desde diversos ámbitos del conocimiento, por ejemplo, la estadística, la química, la biología, las ingenierías y la inteligencia artificial, entre otros. Un área cercana al aprendizaje automático es la llamada minería de datos, que refiere principalmente a técnicas de análisis con la capacidad de reconocer patrones desconocidos en datos (Bellazzi y Zupan, 2008; Kumari y Godara, 2011).

El área de aprendizaje automático cuenta con un vasto conjunto de metodologías para tratar diversos tipos de datos en distintas circunstancias, y por ello es típicamente útil en actividades que requieran analizar datos para llevar a cabo sus operaciones.

En particular, este tipo de técnicas y algoritmos presentan ventajas claras en el ámbito de la medicina (Gamberger, Lavrac y Krstacić, 2003; Konig *et al.*, 2008), por la facilidad con la que pueden integrar diferentes fuentes de información (Ross *et al.*, 2016), así como la posibilidad de mejorar sus capacidades predictivas iterativamente a medida que se dispone de datos adicionales, como es el caso de las redes neuronales (Al-Shayea, 2011). Por ejemplo, en el contexto de las enfermedades arteriales periféricas, Ross *et al.* (2016) estudian la integración de fuentes de datos para mejorar la capacidad predictiva de mortalidad futura, donde se combinan datos demográficos, imágenes de angiografías, historia clínica, marcadores genéticos y factores sociales, entre otros. Los autores llegan a la conclusión de que este tipo de algoritmos consigue una mayor precisión de clasificación de pacientes en riesgo. Asimismo afirman que, en general, los métodos avanzados de aprendizaje automático pueden ser útiles y hasta necesarios para superar limitaciones de determinadas técnicas estadísticas tradicionalmente usadas en medicina, como los scores de riesgo.

Por otro lado, la mayor disponibilidad y el amplio volumen de datos (tendencia conocida como *big data*) que están siendo generados en el dominio de la biomedicina, cada vez con mayor velocidad, y a su vez la creciente adopción de historias clínicas electrónicas, hacen ventajosos este tipo de abordajes (Wu, Roy y Stewart, 2010). Los algoritmos y modelos basados en aprendizaje automático y minería de datos han sido aplicados a

un vasto espectro de enfermedades cardiovasculares (Austin *et al.*, 2012; Cho *et al.*, 2008; Colombet *et al.*, 2000). Por ejemplo, Khemphila y Boonjing (2010), analizan tres tipos de eventos cardiovasculares (infarto de miocardio, intervención coronaria percutánea y cirugía de revascularización miocárdica) utilizando un tipo de árboles de decisión (denominado C4.5) para determinar los factores de riesgo más relevantes para cada evento coronario.

Existen, por lo tanto, un número de variables asociadas a eventos cardiovasculares importantes desde un punto de vista estadístico. Por ello es fundamental contar con relevamientos actualizados de poblaciones, para determinar las características estadísticas de dichos factores, permitiendo analizar el riesgo general de un evento cardiovascular para cada individuo.

En este trabajo analizaremos algunas técnicas de aprendizaje automático aplicados a un relevamiento reciente de datos de factores de riesgo cardiovascular, con el objetivo de demostrar su utilidad como complemento al análisis de datos. Nuestra principal hipótesis se basa en la premisa de que mediante la utilización de métodos avanzados de aprendizaje automático y estadístico es posible mejorar la capacidad de clasificar individuos en relación a determinados factores de riesgo, así como mejorar la calidad de las bases de datos ya existentes (Sterne *et al.*, 2009; Bell *et al.*, 2014). En línea con esta hipótesis, en este trabajo ilustraremos estas ideas mediante la aplicación de una combinación de técnicas (análisis de componentes principales combinado con el algoritmo *k-means*) para agrupar pacientes semejantes. Finalmente, aplicamos diversos algoritmos de clasificación supervisada con el objetivo de evaluar la capacidad de este tipo de técnicas de estimar datos desconocidos de pacientes a partir de otros conocidos, corregir datos erróneos y/o completar datos faltantes, así como verificar la plausibilidad de datos existentes en las bases de datos. El objetivo principal de este trabajo es ilustrar la utilización de distintas técnicas de aprendizaje automático utilizando los datos de factores de riesgo como caso de uso. Consideramos que los resultados presentados, en particular los referidos a desempeño de los algoritmos, son preliminares ya que representan una primer toma de contacto con los datos empíricos.

2. Materiales y métodos

Los distintos algoritmos de aprendizaje automático fueron evaluados en un conjunto de datos de factores de riesgo clínicos provenientes de un relevamiento general de gran escala. Los datos, apropiadamente anonimizados, provienen de un

relevamiento de salud cardiovascular de una cohorte particular. El relevamiento fue realizado con el objetivo de trazar una imagen de la situación de esta población y sus factores de riesgo predominantes, teniendo como foco a eventos cardiovasculares y estado de salud general. La base de datos cuenta con información detallada de varios miles de individuos entre los que se dispone de datos demográficos, información de factores de riesgo modificables y no modificables, histórico familiar, entre otros.

Se efectuó un trabajo inicial de limpieza entre los que se descartan observaciones con visibles errores, como valores que no aplican o valores incorrectos (por ejemplo, peso cero o negativo). La datos a analizar se componen de un total de 61 variables, que se reducen a 38 después de seleccionar las variables relevantes (descartamos variables asociadas al relevamiento en sí) y efectuar tareas de preprocesado de los datos.

En casos donde las observaciones a analizar tienen un alto número de dimensiones, es frecuente aplicar técnicas estadísticas de reducción de dimensionalidad. El Análisis de Componentes Principales (PCA, por sus siglas en inglés), es uno de los métodos más usados para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. Esta técnica asume que los datos están correctamente representados por una combinación lineal en una determinada base completa. Aunque esta puede ser una suposición relativamente fuerte, la interpretabilidad de los resultados hacen de esta técnica una de las opciones más frecuentes para reducir la estructura de un conjunto de datos de alta dimensionalidad. En nuestro caso, aplicamos PCA para reducir el conjunto de datos y luego analizamos el resultados con técnicas de agrupamiento, como detallaremos en la Sección 3.

Una de las tareas más frecuentes que se plantea en el área de aprendizaje automático es la de clasificación, es decir, la asignación de una clase o categoría a una observación, con la menor tasa de error posible. Esto puede hacerse a partir de ejemplos, es decir, observaciones ya etiquetadas con categorías (aprendizaje supervisado), o asignar las categorías utilizando alguna otra metodología que no requiera de ejemplos preclasificados (aprendizaje no supervisado).

Existe un gran número de técnicas en ambas categorías de aprendizaje. Normalmente se trata de ejecutar algún tipo de algoritmo que permita encontrar los parámetros óptimos (con menos tasa de error) para el modelo elegido. En este trabajo demostraremos el uso tanto de algoritmos de clasificación no supervisados como supervisados, detallando la utilidad y posibles usos de cada uno de ellos. La hipótesis en este caso es que métodos de clasificación pueden ser útiles para estimar una

determinada variable médica desconocida a partir de otras que si lo son.

Aplicaremos estos algoritmos a dos variables de interés, histórico de hipertensión y de diabetes, evaluando para cada una de ellas distintas métricas de desempeño y error. Estas variables de interés fueron elegidas como ejemplo de posibles casos de uso a ser utilizados por los profesionales médicos e instituciones relacionadas al área de salud, tanto hospitales, clínicas y centros de atención, como también aseguradoras de salud, mutuales, y otras instituciones del área.

Respecto de los algoritmos de clasificación, seleccionamos distintos tipos de algoritmos representativos del estado del arte en términos de clasificación para dar un panorama de la variación que es posible esperar en las métricas de desempeño. Utilizaremos los siguientes métodos: regresión logística, regresión de mínimos cuadrados parciales, potenciación de gradiente, k-vecinos más próximos, aprendizaje basado en árboles de decisión y máquinas de vectores de soporte .

El objetivo de esta segunda parte del trabajo es, por un lado, evaluar el desempeño de este tipo de algoritmos al ser aplicados sin un mayor análisis específico de los datos, como podría ser un trabajo de selección de características (*feature extraction*) (Song *et al.*, 2004). Por otro lado, es deseable poder hacer una comparación entre los distintos tipos de algoritmos para determinar si existe en este caso alguna superioridad de alguno de ellos respecto del resto. Los métodos fueron elegidos para cubrir algunas de las variantes más utilizadas en la literatura, y poder comparar los distintos abordajes de clasificación (Forman y Cohen, 2004).

La regresión logística, en este caso para modelar una única variable categórica binaria, es uno de los métodos de clasificación más sencillos e interpretables, siendo un caso particular de los llamados modelos lineales generalizados (Long *et al.*, 1993).

La regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS, por sus siglas en inglés) es una extensión muy flexible de los métodos de regresión lineal multivariada, originalmente creada para casos donde existe correlación entre algunas de las variables predictoras, o donde hay más variables respuesta que predictores. Tiene la particularidad de maximizar la matriz de covarianza entre predictores y respuesta. En nuestro caso usaremos una variante que permite la clasificación de variables categóricas, llamada regresión de mínimos cuadrados parciales con análisis discriminante (PLSDA).

El método de potenciación de gradiente (también conocido por máquina de potenciación de

gradiente, o GBM por sus siglas en inglés) es un método de *ensemble*, es decir un método en el que se combinan modelos de clasificación, potencialmente con bajo desempeño, de manera de obtener un modelo final integrado con mejor desempeño. El método utiliza la técnica de optimización del gradiente para iterar modelos base para mejorar la calidad de clasificación (Friedman, 2001; Mayr *et al.*, 2014).

El método de k-vecinos más próximos (KNN, por sus siglas en inglés) es un método de clasificación local, en donde se asigna la clase a la que corresponde una observación de acuerdo al voto de la mayoría entre un número k de vecinos más cercanos, con una determinada definición de la distancia (euclidiana o no), y donde el parámetro k es fijado de antemano.

Por su parte, el aprendizaje basado en árboles de decisión (Breiman, 1983; Karaolis *et al.*, 2010) es un método iterativo en el cual se identifica el valor de una determinada variable que optimiza un clasificador, y luego se repite el procedimiento en cada sub grupo. El modelo final puede interpretarse como un árbol, donde los nodos interiores contienen reglas sobre las variables producidas por el algoritmo y las 'hojas', (es decir, los nodos finales que no son internos) contienen las clases que se quiere asignar a cada observación, más una probabilidad asociada (Ozcift y Gulden, 2011).

Finalmente, las máquinas de vectores de soporte son una familia de métodos lineales mediante los cuales se intenta encontrar un hiperplano (o conjunto de hiperplanos) adecuado para separar el espacio ambiente donde se encuentran las observaciones de manera de clasificarlas de acuerdo al subespacio en que se encuentran.

Los métodos aquí utilizados cubren un amplio rango de clasificadores, tanto en términos de interpretabilidad como de complejidad de implementación. Para analizar los datos utilizamos el lenguaje de programación R, en particular el paquete *caret* para las tareas de clasificación presentadas en las Tablas 6 y 7.

3. Resultados y Discusión

Descripción estadística

La muestra está compuesta por varios miles de individuos., con un total de 32 variables categóricas y 23 variables continuas, además de otras variables de soporte relacionadas con la propia encuesta (por ejemplo, la identidad del encuestador, etc.). Del total de variables, 2 son demográficas, 36 corresponden a factores de riesgo, 10 son específicas de factores hereditarios, mientras que 11 describen variables fisiológicas.

Respecto de las variables demográficas, la cohorte se compone por un 39.7% del total de individuos femeninos y un 60.3% del total de individuos masculinos, lo que muestra un importante sesgo respecto de la población general. Para ver este sesgo en más detalle mostramos, en la Figura 1, el histograma de la edad de la población, distinguida por sexo (la curva con área azul claro corresponde a Masculino, y con área azul oscuro a Femenino). Podemos observar que existe una notable disparidad en la cantidad de hombres y mujeres en el rango entre los 35-45 años, en donde casi no hay mujeres. Asimismo, observamos una marcada ausencia en la cohorte de individuos con menos de 30 años.

Algunas de las variables de factores de riesgo incluyen: obesidad, sobrepeso, histórico de patología tiroidea, dislipemia, hiperuricemia, histórico de cardiopatía isquémica, historia de ACV, diabetes, macrosomía, tabaquismo y variables relacionadas, histórico de hipertensión, entre otras. En la Tabla 1. presentamos la proporción correspondiente a las variables de factores de riesgo, para cada respuesta (Si, No, No Sabe). Podemos observar que, exceptuando las variables de tabaquismo, sobrepeso y en menor medida de hipertensión, el resto presenta un alto sesgo por la negativa. En la sección de resultados tendremos en cuenta este desbalance para aplicar correctamente tareas de muestreo y clasificación.

Tabla 1. Proporción de respuestas para factores de riesgo en la población

	NO	NS	SI
Sobrepeso	43.0%	3.4%	53.6%
Tabaquismo	37.9%	27.6%*	34.5%
Obesidad	60.4%	32.9%	6.7%
Pat. Tiroidea	80.3%	10.9%	8.9%
Dislipidemia	67.2%	13.7%	19.1%
Hiperuricemia	75.3%	14.6%	10.1%
Cardiopatía Isquémica	90.8%	3.1%	6.1%
ACV	89.9%	8.8%	1.3%
Diabetes	88.6%	5.0%	6.4%
Macrosomía	91.5%	5.8%	2.7%
Hipertensión	66.5%	3.2%	30.3%

Las variables relativas a dolencias hereditarias, distinguidas entre padre y madre, son hipertensión,

obesidad, tabaquismo y diabetes. Los resultados se observan en la Tabla 2. Las proporciones son similares para las variables correspondientes a padre y a madre, excepto en el caso de tabaquismo en donde la proporción es notablemente mayor en el caso de padre.

Tabla 2. Proporción de respuestas para factores de riesgo hereditarios en la población.

		NO	SI
p a d r e	Diabetes	87.1%	12.9%
	Colesterol	85.1%	14.9%
	Hipertensión	72.6%	27.4%
	Obesidad	83.5%	16.5%
	Tabaquismo	56.3%	43.7%
m a d r e	Diabetes	85.8%	14.2%
	Colesterol	85.2%	14.8%
	Hipertensión	64.1%	35.9%
	Obesidad	77.6%	22.4%
	Tabaquismo	91.5%	8.5%

Finalmente, la base de datos cuenta con un número de variables fisiológicas, medidas en el momento de tomar los datos: peso, talla, presión arterial, colesterol y glucemia. En la Tabla 3 se muestra un resumen estadístico de una selección de este conjunto de variables (valor mínimo, primer cuartil, mediana y media, tercer cuartil y máximo).

Tabla 3. Resumen estadístico de variables fisiológicas en la población.

	Peso	Talla	IMC	PA max	PA min
Min	32.5	1.3	15.04	70	50
IQ	68	1.59	25.28	120	70
Med	78	1.66	28.17	130	80
Mean	79.07	1.656	28.74	130.1	81.35
3Q	88.5	1.72	31.42	140	90
Max	188	1.98	69.9	260	190

En la base de datos se encuentra también el Índice de Masa Corporal (IMC), que se deriva del peso y la talla ($IMC = \text{peso}/\text{talla}^2$).

En la Figura 2 se ilustra el histograma de la variable IMC de la cohorte, distinguida por sexo, con el mismo código de colores usado en la Figura 1. Es posible observar una congruencia en el inicio y final de ambas distribuciones, y puede verse claramente que la moda del histograma es mayor

para el caso del sexo masculino. La mediana para sexo femenino es 27.34 kg/m^2 mientras que para el masculino es 28.55 kg/m^2 .

En la Figura 3 mostramos un 'mapa de calor' de la distribución de las variables Talla vs. Peso. El código de colores indica frecuencia, mientras que las líneas corresponden a valores constantes de IMC. La línea sólida negra indica $IMC = 25$, considerado el límite del valor saludable y a partir del cual el individuo está con sobrepeso; la línea roja a trazos corresponde a $IMC = 30$, a partir del cual se considera un individuo obeso; y la línea azul a trazos indica $IMC = 18.5$. Observamos que la moda de la distribución se encuentra en la zona de sobrepeso. El 69% del sexo femenino tiene $IMC > 25 \text{ kg/m}^2$, mientras que en el sexo masculino el 83% está por encima de esa cota.

Reducción de dimensionalidad y clustering

Cómo mencionado en la Sección 2, cuando los datos a analizar tienen un gran número de variables es útil plantear mecanismos de reducción de dimensionalidad, con el objetivo de entender cuáles son las variables que mejor explican la variación observada en los datos. Asimismo, combinando este tipo de técnicas con otros algoritmos, por ejemplo de clasificación, pueden tener el efecto de mejorar las métricas de desempeño finales. En nuestro caso seleccionamos el método PCA, uno de los algoritmos más sencillos de aplicar e interpretar. La idea de aplicar PCA es seleccionar un número de dimensiones c menor al número de dimensiones originales, quedando representados los datos originales por una estructura potencialmente mucho menor. En nuestro caso consideramos $c=7$, que da cuenta del 95% de la variación de los datos.

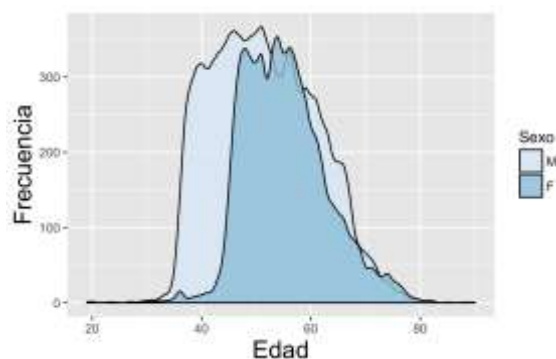


Figura 1. Distribución de valores de edades de la población, agrupado por sexo

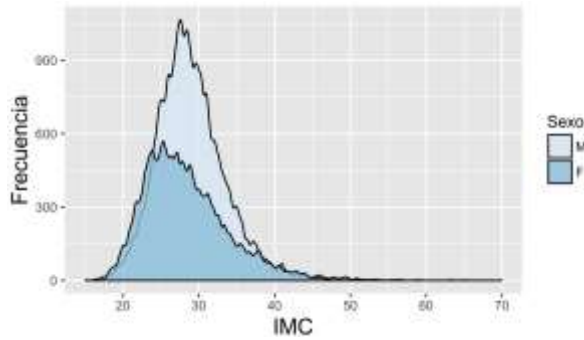


Figura 2. Distribución de valores de Índice de Masa Corporal (IMC) de la población, agrupado por sexo.

Una manera de visualizar la información mantenida en los datos después de la transformación PCA es estudiar si existe algún tipo de agrupamiento de las observaciones en este nuevo espacio. Para ello aplicamos uno de los algoritmos de agrupamiento (clustering) más extendidos, el llamado método *k-means*, a las 7 variables obtenidas por la transformación PCA. *K-means* es un algoritmo que tiene como parámetro de entrada el número de grupos o clusters en los cuales se quiere dividir las observaciones (Hartigan, 1979). El objeto de este tipo de clasificación es encontrar cuales observaciones son similares entre sí (en nuestro caso, cuales pacientes son médicamente similares) y si los distintos grupos son lo suficientemente disímiles para justificar los grupos encontrados. Elegimos un número de grupos $k = 3$, lo suficientemente bajo para visualizar grandes diferencias entre los grupos encontrados.

Para visualizar el resultado del agrupamiento realizado, mostramos en la Figura 4 la presión arterial promedio en función del índice de masa corporal, en donde coloreamos los puntos según la pertenencia a los clusters calculados a partir del algoritmo *k-means*.

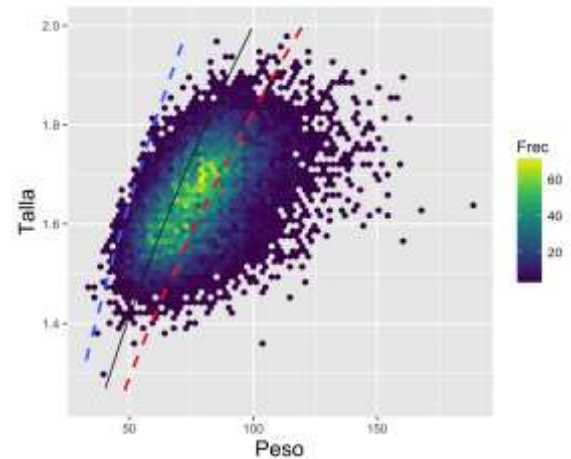


Figura 3. Scatterplot de Talla vs. Peso, con código de colores de acuerdo a la frecuencia. Se muestran tres cotas de IMC constante (ver texto).

En primer lugar es posible observar tres grandes clusters visiblemente separados, indicando cierta efectividad en el agrupamiento. La razón entre la suma de cuadrados entre clusters y la suma de cuadrados total es igual a 34%. Esto sugiere que la combinación de PCA con $c=7$ y *k-means* con $k=3$ consigue un poder de discriminación razonable para capturar diferencias entre variables médicamente relevantes como la presión arterial promedio y el índice de masa corporal. Los grupos se distinguen entre uno básicamente con altos valores de presión arterial y otros dos grupos con menor presión arterial promedio, pero uno con bajos valores de IMC y otro con altos valores de IMC. A pesar de que cada grupo se superpone a los otros, es interesante observar que se forman regiones bastante definidas y no triviales entre cada grupo. Estas divisiones surgen del análisis de los datos y pueden ser potencialmente útiles para generar clasificaciones dentro del área de la salud.

En las Tablas 4 y 5 detallamos un resumen estadístico de las variables usadas en la Figura 4, IMC y presión arterial promedio, para cada cluster. Es posible ver con claridad que el cluster 1 tiene menores valores de ambas variables, mientras que el cluster 2 corresponde a individuos con altos valores de presión arterial promedio, y finalmente el cluster 3 corresponde a individuos con valores moderadamente altos de presión arterial y con valores moderadamente altos de índice de masa corporal.

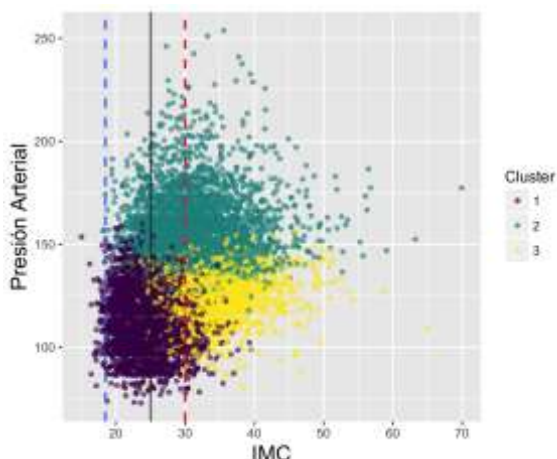


Figura 4. Presión arterial promedio vs. IMC, agrupado por clusters generados por PCA. Las líneas verticales indican valores constantes de IMC (idem Fig.3).

Tabla 4. Resumen estadístico de IMC para cada cluster

cluster	min	Q2	mediana	media	Q3	max
1	15.04	23.24	25.21	25.38	27.39	39.57
2	18.13	27.43	30.25	30.91	33.51	69.9
3	20.23	28.04	30.35	31.12	33.41	64.91

Tabla 5. Resumen estadístico de presión arterial para cada cluster

cluster	min	Q1	mediana	media	Q3	max
1	60	85	95	94.55	100	135
2	97.5	120	125	126.81	130	200
3	67.5	97.5	105	102.92	110	140

Clasificación

Como mencionamos en la Sección 2, nos interesa también evaluar técnicas de aprendizaje automático supervisado para clasificar observaciones. En este caso, queremos analizar distintos métodos para determinar su capacidad predictiva. Para esto nos centramos en dos variables que asumimos representativas del tipo de problemáticas en las que estos algoritmos pueden ser de utilidad: histórico de hipertensión e histórico de diabetes. En ambos casos las variables son categóricas, es decir, en la encuesta que da origen a los datos se preguntó a cada individuo si sufre de alguna de estas dolencias, con respuesta afirmativa o negativa. De esta manera, lo que haremos es

asumir que es posible estimar la respuesta (SI o NO) a partir de las otras variables o predictores.

En todas las instancias de clasificación ejecutamos un preprocesamiento de los datos, antes del entrenamiento del modelo: 1) remoción de variables con varianza casi cero, que pueden interferir en el proceso de muestreo (en todos los casos reportados se descartan cuatro variables, dos relacionadas a glucemia, años libre de tabaquismo y tratamiento o no de diabetes), 2) se centran y normalizan las variables y 3) se ejecuta una reducción de dimensionalidad vía PCA. Las tareas de clasificación se llevan a cabo sobre los datos preprocesados.

Para tener una mejor estimación de las métricas de error utilizamos una técnica de muestreo llamada validación cruzada (*cross validation*). En particular, usamos validación cruzada con 10 iteraciones, repitiendo 3 veces. De esta manera, en cada iteración se dividen las observaciones en un conjunto de entrenamiento con el 90% de las observaciones con el que se estiman los parámetros de cada modelo, y un conjunto de prueba con el 10% de las observaciones restantes, con el que se calculará la matriz de confusión (que mencionamos en mayor detalle posteriormente) y, a partir de allí, las distintas métricas de error. Esto se realiza con cada subconjunto de manera que todas las particiones se usan tanto para entrenamiento como para test una vez. Finalmente, como mencionamos, esto se repite 3 veces y, del total de los 30 resultados, se obtienen promedios para las métricas de desempeño.

Es importante resaltar que las clases para las variables en cuestión tienen, como se observó en la Sección 2, un desbalance importante. La variable correspondiente a diabetes tiene casi el 90% de las variables en la clase negativa mientras que la de hipertensión casi el 70%. Esto puede producir problemas a la hora de particionar los datos para entrenamiento con lo cual hacemos el proceso de partición utilizando la técnica de *downsampling*, que consiste en hacer un muestreo aleatorio de los datos de manera de compensar la diferencia de frecuencia de las clases.

Para comparar el desempeño de los distintos algoritmos utilizaremos las métricas de sensibilidad y especificidad, comúnmente usadas en la literatura. Consideramos al número de falsos positivos (FP) a las observaciones erróneamente clasificadas como correctas, y los falsos negativos (FN) a las observaciones erróneamente clasificadas como verdaderas. Por otro lado, los resultados clasificados correctamente corresponden a los verdaderos positivos (VP), como los negativos (VN). Estos cuatro valores forman la llamada matriz de confusión. Se define a la *sensibilidad* como $VP/(VP+FN)$ y a la *especificidad* como $VN/(VN+FP)$. La métrica de sensibilidad

establece la proporción de resultados correctamente clasificadas como positivos. En nuestro caso, la razón entre los individuos clasificados como hipertensos (o diabéticos) y el total que realmente lo son. La especificidad indica la fracción correctamente clasificada como negativa, que en nuestro caso es la proporción de individuos correctamente clasificados como sanos, entre todos los individuos sanos. Reportamos también los valores de la métrica *exactitud* (*accuracy*), que es la fracción de observaciones correctamente clasificadas relativas al total de observaciones, es decir

$$\text{exactitud} = (VP + VN)/(P + N),$$

donde P es el número de casos positivos totales, y N el número de casos negativos.

Finalmente, calculamos también la llamada *Área bajo la curva* (AUC, por sus siglas en inglés), que resume en un solo valor la capacidad del clasificador, siendo igual a 0.5 en el caso de un clasificador completamente aleatorio, e igual a 1 en el caso de un clasificador sin errores. En el contexto de diagnóstico médico, se considera que AUC < 0.7 es pobre, AUC > 0.7 es bueno, AUC > 0.8 es muy bueno y AUC > 0.9 es excelente.

Tabla 6. Métricas de desempeño para la variable histórico de hipertensión

<i>Hipertens.</i>	<i>Sens.</i>	<i>Espec.</i>	<i>Exactitud</i>	<i>AUC</i>
<i>Reg.Log.</i>	0.75	0.73	0.73	0.81
<i>PLSDA</i>	0.75	0.72	0.74	0.81
<i>GBM</i>	0.82	0.61	0.75	0.80
<i>Árb. dec.</i>	0.70	0.66	0.69	0.71
<i>KNN</i>	0.89	0.46	0.78	0.80
<i>SVM</i>	0.72	0.65	0.74	0.76

Tabla 7. Métricas de desempeño para la variable histórico de diabetes

<i>Diabetes</i>	<i>Sens.</i>	<i>Espec.</i>	<i>Exactitud</i>	<i>AUC</i>
<i>Reg.Log.</i>	0.74	0.73	0.76	0.81
<i>PLSDA</i>	0.72	0.69	0.73	0.78
<i>GBM</i>	0.73	0.58	0.72	0.71
<i>Árb. dec.</i>	0.69	0.71	0.71	0.74
<i>KNN</i>	0.89	0.56	0.87	0.81
<i>SVM</i>	0.74	0.68	0.73	0.81

Analizamos 6 tipos diferentes de algoritmos, seleccionados para cubrir diferentes rangos de eficacia y de interpretabilidad. Los algoritmos son: regresión logística (*Reg.Log.*), regresión de mínimos cuadrados parciales con análisis discriminante (PLSDA), potenciación de gradiente (GBM), k-vecinos más próximos (KNN), aprendizaje basado en árboles de decisión (*Árb. dec.*) y máquinas de vectores de soporte (SVM).

Los resultados en términos de desempeño pueden verse en la Tabla 6 para la variable *hipertensión* y en la Tabla 7 para la variable *diabetes*. En ambas tablas mostramos las siguientes métricas: Sensibilidad (*Sens.*), Especificidad (*Espec.*), Exactitud y Área bajo la curva (AUC).

Podemos observar que, tanto para la variable hipertensión como para la de diabetes, los resultados están aproximadamente en el mismo rango, con algunas excepciones. No observamos un único método de clasificación consistentemente superior a los demás. El método de k vecinos más próximos se destaca por tener valores de sensibilidad y exactitud superiores al resto para ambas variables, al igual que el valor más alto de AUC para la variable diabetes (junto a regresión logística y SVM). Sin embargo esto es a costa de la métrica de especificidad, en la cual muestra el peor resultado (es decir, este método tiene un alto número de falsos positivos, pacientes sanos clasificados como con enfermedad). La técnica de regresión logística tiene, para ambas variables, el mejor resultado tanto para la especificidad como para AUC, esta última inclusive para la variable hipertensión (junto a PLSDA). Es importante destacar esta técnica por ser una de las más sencillas y con comportamiento más homogéneo en todas las métricas de error en ambas variables, no teniendo valores demasiado bajos en ningún caso. Esto es así también con PLSDA, árboles de decisión y SVN, aunque obtienen valores algo menores. GBM, por otro lado, tiene altos valores de sensibilidad y AUC para hipertensión, pero nuevamente con valores algo bajos de especificidad.

A pesar de las diferencias entre los distintos modelos, es de destacar que los valores de las métricas son prometedores, ya que inclusive siendo un análisis preliminar, éstas arrojan valores por encima de una clasificación aleatoria (estando la mayor parte de ellas en el rango superior a 0.7). Es de esperar que, luego de un análisis más detallado de los modelos usando conocimiento clínico específico sobre factores de riesgo, los valores tiendan a ser superiores.

4. Conclusiones

Los algoritmos de aprendizaje automático pueden ser muy eficaces para explorar patrones en datos empíricos y generar valor adicional en distintas industrias, sea como soporte a la decisión como para tareas de optimización. En este trabajo hemos explorado, a modo de ilustración, dos aplicaciones de métodos de clasificación, uno no supervisado y otro supervisado, a un caso de uso de interés, sobre una base de datos de factores de riesgo cardiovascular.

En primer lugar, observamos que la combinación de la técnica PCA de reducción de dimensionalidad y el método de agrupamiento *k-means*, parece capturar correctamente correlaciones entre variables relevantes de la población. Mostrando tres grupos bien diferenciados, se observa una relación clara en términos de variables fisiológicas. Estos resultados muestran que inclusive realizando un análisis inicial como el presentado aquí, con herramientas consideradas estándar en el área de aprendizaje automático, es posible identificar en los datos estructuras y patrones útiles a la hora de entender la distribución de individuos dentro de la población, alentando a hacer un examen más detallado que pueda ofrecer resultados con una relevancia clínica aún mayor.

En segundo lugar, exploramos un abanico de algoritmos de clasificación supervisada, que indican que aún con un trabajo de optimización de parámetros de baja intensidad es posible obtener modelos con una capacidad importante de clasificación, que pueden ser usados para diversos fines, desde mantenimiento de base de datos hasta generación de información como soporte a los profesionales de la salud involucrados.

Como mencionamos anteriormente, el análisis de los datos en este trabajo ha sido preliminar. Los resultados obtenidos son alentadores y sugieren inmediatamente líneas de trabajo futuro, en particular, mejorar los indicadores de calidad de los clasificadores a través de un análisis del impacto de cada variable predictora para determinar su importancia relativa (*feature learning*); hacer un estudio de extracción de características (*feature extraction*) para mejorar la capacidad predictiva de los modelos; explorar con mayor detalle del espacio de parámetros de cada modelo y, finalmente, combinar modelos a través de algoritmos múltiples de clasificación (Cavalin et al., 2015; Kuncheva, 2004).

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y por los subsidios M042-2016 SECTyP-UNCuyo, L017-2016 SECTyP-UNCuyo, M028-2016 SECTyP-UNCuyo y PICTO-2016-0054 UNCuyo-ANPCyT.

5. Referencias

- Al-Shayea Q. K. (2011). *Artificial neural networks in medical diagnosis*. International Journal of Computer Science Issues, 8(2), 150–154.
- Austin P. C.; y otros tres autores, (2012). *Regression trees for predicting mortality in patients with cardiovascular disease: What improvement is achieved by using ensemble-based methods?* Biometrical journal, 54(5), 657–673.
- Bell M. L. y otros tres autores, (2014). *Handling missing data in RCTs; a review of the top medical journals*. BMC Medical Research Methodology, 14(1), 1–8.
- Bellazzi R.; Zupan B. (2008). *Predictive data mining in clinical medicine: current issues and guidelines*. International journal of medical informatics, 77(2), 81–97.
- Breiman L. y otros tres autores, (1983). *Classification and Regression Trees*. Wadsworth, Belmont, Ca., Estados Unidos.
- Cavalin, P. R.; Moyano L. G.; Miranda P. P. (2015). *A multiple classifier system for classifying life events on social media*. In 2015 IEEE International Conference on Data Mining Workshop (ICDMW), 1332–1335. IEEE.
- Cho B. H. y otros tres autores, (2008). *Nonlinear support vector machine visualization for risk factor analysis using nomograms and localized radial basis function kernels*. Information Technology in Biomedicine, IEEE Transactions on, 12(2), 247–256.
- Colombet I. y otros cinco autores (2000). *Models to predict cardiovascular risk: comparison of cart, multilayer perceptron and logistic regression*. In Proceedings of the AMIA Symposium, page 156. American Medical Informatics Association.
- Forman G.; Cohen I. (2004). *Learning from little: Comparison of classifiers given little training*. In European Conference on Principles of Data Mining and Knowledge Discovery, pages 161–172. Springer.
- Friedman J.H. (2001). *Greedy Function Approximation: A Gradient Boosting Machine*, Annals of Statistics 29(5):1189-1232.
- Gamberger D.; Lavrac N.; Krstacić G. (2003). *Active subgroup mining: a case study in coronary heart disease risk group detection*. Artificial Intelligence in Medicine, 28(1), 27 – 57.
- Hartigan, J. A. and Wong, M. A. (1979). *A K-means clustering algorithm*. Applied Statistics 28, 100-108.
- Karaolis M. A y otros tres autores, (2010). *Assessment of the risk factors of coronary heart events based on data mining with decision trees*.

Information Technology in Biomedicine, IEEE Transactions on, 14(3), 559–566.

Khemphila A.; Boonjing V. (2010). *Comparing performances of logistic regression, decision trees, and neural networks for classifying heart disease patients*. In Computer Information Systems and Industrial Management Applications (CISIM), 2010 International Conference on, pages 193–198. IEEE.

Konig I.R. y otros cinco autores, (2008). *Patient-centered yes/no prognosis using learning machines*. International journal of data mining and bioinformatics, 2(4), 289–341.

Kumari M.; Godara, S. (2011). *Comparative study of data mining classification methods in cardiovascular disease prediction*. International Journal of Computer Science and Technology, 2(2), 304–308.

Kuncheva L. I. (2004). *Combining Pattern Classifiers: Methods and Algorithms*. Wiley-Interscience.

Long E. J. y otros tres autores, (1993). *A comparison of logistic regression to decision-tree induction in a medical domain*. Computers and Biomedical Research, 26(1), 74–97.

Mayr A. y otros tres autores, (2014). *The evolution of boosting algorithms*. Methods of information in medicine, 53(6):419–427.

Ozcift A.; Gulten A. (2011). *Classifier ensemble construction with rotation forest to improve medical diagnosis performance of machine learning algorithms*. Computer methods and programs in biomedicine, 104(3), 443–451.

Ross E. G. y otros cinco autores, (2016). *The use of machine learning for the identification of peripheral artery disease and future mortality risk*. Journal of Vascular Surgery. 64.5 (2016): 1515-1522.

Song X. y otros tres autores (2004). *Comparison of machine learning techniques with classical statistical models in predicting health outcomes*. Medinfo, 11(Pt 1), 736–40.

Sterne J. A. C. y otros siete autores, (2009). *Multiple imputation for missing data in epidemiological and clinical research: potential and pitfalls*. BMJ, 338.

Wu J.; Roy J.; Stewart W. (2010). *Prediction modeling using EHR data: challenges, strategies, and a comparison of machine learning approaches*. Medical care, 48(6), S106–S113.

05TCQ. Modelo predictivo de potencial de deriva en aplicaciones agrícolas de pulverización terrestre

Carlos A. Renaudo¹, Diego E. Bertin¹, Verónica Bucalá¹.

1. Planta Piloto de Ingeniería Química – Universidad Nacional del Sur/CONICET. Camino la Carrindanga Km 7. Bahía Blanca.

Resumen

En el presente trabajo se presenta un modelo matemático para predecir el grado de deriva en pulverización terrestre (movimiento del fitosanitario a un sitio diferente del elegido como blanco u objetivo). El modelo está basado en balances de masa, momento y población, y cuantifica el movimiento de las gotas pulverizadas de una pastilla comercial hasta su contacto con el suelo. Se incluye la disminución del tamaño de las gotas debido a la evaporación de agua. Dicho modelo permite observar la evolución de la posición y valores característicos de la distribución de tamaño de gotas en el tiempo, considerando el efecto producido por la velocidad del viento y la temperatura y la humedad ambiente. Se observó que la presión de pulverización es la condición de operación que más efecto genera sobre la deriva. Más aún, un aumento en la presión de pulverización resulta conveniente para disminuir el porcentaje de deriva. Con respecto al efecto de las condiciones ambientales sobre la calidad de pulverización, se concluyó que el viento es el factor predominante sobre el riesgo de deriva. La posibilidad de definir el ángulo de salida las gotas en la pastilla pulverizadora permitió observar que al incrementar la velocidad de viento, se incrementa el ancho de la distribución de tamaños de gota que impactan en la zona límite de deriva.

Palabras clave: Pulverización, Simulación, Agricultura sustentable, Deriva

Abstract

The present study introduces a mathematical model to predict the drift potential (movement of the phytosanitary fluid outside the target zone) in agricultural spraying. The model is based on mass, momentum and population balances, and quantifies the movement of the sprayed droplets from a commercial nozzle to the ground. The model includes the diameter reduction caused by the water evaporation. The model allows to track the evolution of the droplet location and the droplet size distribution over time, considering the effect produced by the wind speed and ambient temperature and relative humidity. Our simulations showed that the pulverization pressure is the operational condition that has the greatest effect over the drift. Moreover, it was found that an increase of the pulverization pressure reduces the drift potential. Regarding the effect of environmental conditions on the quality of the spraying, it was concluded that the wind speed is the predominant variable on the drift potential. The ability to define the angle of the droplets in the spray nozzle outlet, allowed to observe that when the wind speed increases, the width of the droplet size distribution that impact limit of the target zone increases.

Keywords: Agricultural spraying, Simulation, Sustainable Agriculture, Drift potential

1. Introducción

El mayor desafío de la agricultura es responder a la demanda de alimentos de una forma sustentable. Esto significa producir más, pero al mismo tiempo disminuir su propia huella ecológica y adaptarse a importantes limitaciones como el cambio climático, la falta de agua y la escasez de tierra disponible para la actividad agrícola (Kumar Patel *et al.*, 2012). En este contexto, el uso de las tecnologías existentes y el desarrollo de nuevas herramientas son fundamentales para enfrentar este desafío que enfrenta la agricultura.

Las sustancias destinadas a controlar, atraer, repeler o prevenir plagas, ya sean de origen animal o vegetal, durante la producción, transporte, distribución, almacenamiento y elaboración de productos agrícolas y sus derivados se denomina fitosanitario. Durante la pulverización de estos productos, las trayectorias y tamaños de las gotas dependen de diversas variables tales como: la presión de pulverización, las dimensiones de las pastillas, las propiedades físicas del agroquímico, la velocidad de avance de la máquina pulverizadora, la velocidad del viento y la temperatura y humedad ambiente (Leiva, 2015; Zhu *et al.*, 1994). Entre los problemas principales que desafían a los aplicadores de fitosanitarios se encuentra la deriva de la

pulverización, la cual se define como el movimiento del fitosanitario a un sitio diferente del elegido como blanco u objetivo (Al Heidary, 2014). Este fenómeno afecta al medio ambiente, a la eficiencia de los pesticidas y a la seguridad del operador (Butler Ellis y Miller, 2010). Se ha reconocido que una eficiencia de deposición incluso inferior al 30% puede ocurrir en la fumigación de pesticidas agrícolas (Kumar Patel *et al.*, 2012). Diferentes modelos para predecir la deriva producida durante la pulverización agrícola fueron desarrollados (Ganzelmeier *et al.*, 1995, Lebeau *et al.*, 2011). Sin embargo los mismos fueron desarrollados para plantas específicas en condiciones climáticas de Europa (Alves & Cunha, 2014)

El tamaño de las gotas de pulverización es la variable más importante con que los equipos de pulverización pueden influir para mitigar la deriva del spray (Butler Ellis *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2015). Gotas pequeñas se pierden por arrastre del aire mientras que las más grandes no alcanzan el objetivo debido al escurrimiento de la gota sobre el objetivo y su posterior sedimentación gravitatoria al suelo (Lan *et al.*, 2008). En general, los tamaños óptimos de las gotas, desde el punto de vista de la deriva y su penetración en el blanco foliar, se encuentran entre 150 y 400 micrones. Durante los últimos años, se ha generalizado el uso de coadyuvantes agregados al caldo de pulverización para, entre otros beneficios, aumentar la uniformidad de tamaños de gota y así mejorar la eficiencia de aplicación del fitosanitario (Masia *et al.*, 2015). La norma ASAE S-572 clasifica el riesgo de deriva de la pulverización de acuerdo con el tamaño de las gotas según tipo y número de pastilla y la presión de trabajo. El tamaño de las gotas producidas por cada tipo de pastilla (e.g., abanico plano, cono hueco) se encuentra en tablas provistas por los proveedores, para soluciones acuosas libres de coadyuvantes.

La deriva de pulverización afecta a prácticamente todas las técnicas de producción de cereales, oleaginosas, hortalizas y frutas (Onorato y Tesouro, 2004). Para disminuir la misma y, en consecuencia, aumentar la eficiencia de pulverización, debe conocerse como influyen las condiciones de aplicación y ambientales al movimiento de las gotas (Johnson y Swetnam, 1996; Lauric *et al.*, 2016).

En el presente trabajo se presenta un modelo matemático para determinar el grado de deriva en pulverización terrestre. El modelo está basado en balances de masa, momento y población, y cuantifica el movimiento de las gotas pulverizadas de una pastilla comercial hasta su contacto con el suelo. Se incluye la disminución del tamaño de las gotas debido a la evaporación de agua. El porcentaje de deriva es definido a partir de las gotas que caen a más de 2.5 m de distancia de la pastilla. Mediante

simulaciones del modelo matemático propuesto, se analiza la influencia de la temperatura ambiente, humedad relativa, velocidad del viento y presión de pulverización sobre la el porcentaje de deriva.

2. Modelo matemático

Ecuaciones de pulverización

El caudal pulverizado de una pastilla de pulverización (Q_{pulv}) queda definido por la relación siguiente relación (Onorato y Tesouro, 2006):

$$Q_{pulv} = F_{pulv} s v_{maq} \quad (1)$$

donde F_{pulv} es el volumen pulverizado por unidad de área cubierta, s es la separación entre pastillas y v_{maq} es la velocidad de la máquina pulverizadora. F_{pulv} depende de la densidad del cultivo, estado de crecimiento y situación del objetivo a controlar (Onorato y Tesouro, 2006). Para un valor deseado de F_{pulv} , la Ecuación 1 indica a qué caudal por pastilla trabajar. El tipo de pastilla determina a que presión (P_{pulv}) se debe trabajar. La cual define la distribución de tamaño de gota.

La relación entre el caudal volumétrico de la pastilla y la presión de pulverización está dada por:

$$Q_{pulv} = C_d A_{past} \left(\frac{2P_{pulv}}{\rho_l} \right)^{1/2} \quad (2)$$

De acuerdo a la Norma ISO N° 10625, para la pulverización con agua en pastillas con código de color amarillo se cumple: $C_d A_{past} = 5.43 \times 10^{-8}$ m², donde C_d es el coeficiente de descarga de la pastilla, A_{past} es el área de orificio de la pastilla y ρ_l la solución del líquido pulverizado (Al Heidary *et al.*, 2014; ISO 10625, 2005).

En este trabajo, se simula una pastilla Combo-Jet SR 11002, la cual es provista por la empresa Wilger. Dicha empresa reporta la fracción acumulada en volumen para los diámetros 141, 200 y 600 micras para diferentes presiones de pulverización (<http://www.wilger.net/product/cjtc/>).

Se propone una función Weibull (Weibull, 1951) para describir la distribución de tamaño de volumen de gota.

$$f = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{d_d - \theta}{\lambda} \right)^{k-1} \exp \left\{ - \left(\frac{d_d - \theta}{\lambda} \right)^k \right\} \quad (3)$$

En la Ecuación 3, d_d es el diámetro de la gota expresado en micras, k es un parámetro de forma o dispersión, λ es un parámetro de escala y θ es un parámetro de posición.

Mediante correlación de los datos provistos por Wilger, para el rango de presiones reportadas se obtienen las siguientes relaciones lineales entre los parámetros de la distribución (θ y λ expresadas en micras) y la presión de pulverización (expresada en bar):

$$\theta = 11.347P_{pulv} + 26.061 \quad (4)$$

$$k = -0.1692P_{pulv} + 1.9296 \quad (5)$$

$$\lambda = -27.976P_{pulv} + 267.73 \quad (6)$$

La función de distribución de tamaño de gota descripta por las ecuaciones 4-7 fue validada comparando la mediana de la distribución, calculada por dicha función, con valores reportados por Wilger.

Ecuaciones de transporte de las gotas

El balance de fuerzas aplicado a una gota genérica (denotada con el subíndice "i") aplicando la segunda ley de Newton es:

$$m_{d,i} \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_{g,i} + \vec{F}_{B,i} + \vec{F}_{D,i} \quad (7)$$

donde $m_{d,i}$ y v_i es la velocidad de la gota, respectivamente y t es el tiempo. $\vec{F}_{g,i}$, $\vec{F}_{B,i}$ y $\vec{F}_{D,i}$ representan la fuerza de gravedad, empuje y arrastre con el aire, respectivamente.

Asumiendo gotas esféricas y densidad de las gotas constante e igual a la del caldo a pulverizar (ρ_d), la ecuación 7 queda definida como (Holterman *et al.*, 1997):

$$m_{d,i} \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \rho_d \frac{\pi}{6} d_{d,i}^3 \vec{g} - \rho_{air} \frac{\pi}{6} d_{d,i}^3 \vec{g} - \rho_{air} C_{d,i} \frac{\pi}{8} d_{d,i}^2 \vec{v}_{rel,i} |\vec{v}_{rel,i}| \quad (8)$$

donde ρ_d y ρ_{air} corresponden a la densidad de la gota y el aire, respectivamente, $d_{d,i}$ es el diámetro de gota y $C_{d,i}$ el coeficiente de arrastre, El valor de $C_{d,i}$ se obtiene a partir de la correlación de Haider y Levenspiel (Haider y Levenspiel, 1989):

$$C_{d,i} = C_{d,i}^* C_1 C_2 \quad (9)$$

$$C_{d,i}^* = \frac{24}{Re_{d,i}} \quad (10)$$

$$C_1 = 1 + 8,17e^{-4,0655(Re_{d,i})^{0,6529}} \quad (11)$$

$$C_2 = \frac{73,69e^{-5,0748Re_{d,i}}}{Re_{d,i} + 5,378e^{6,2122}} \quad (12)$$

$Re_{d,i}$ es el número de Reynolds, definido como:

$$Re_{d,i} = \frac{\vec{v}_{rel,i} d_{d,i} \rho_{air}}{\mu_{air}} \quad (13)$$

siendo $\mu_{air}(T_\infty)$ la viscosidad del aire.

$\vec{v}_{rel,i}$ es la velocidad relativa de la gota en el aire es igual a la diferencia entre la velocidad de la gota (\vec{v}_d) y la velocidad del viento (\vec{v}_{air}):

$$\vec{v}_{rel,i} = \vec{v}_{d,i} - \vec{v}_{air} \quad (14)$$

El Ecuación 7 es complementada con condiciones iniciales para las velocidades de cada gota, determinadas a partir de los datos de entrada del caso a resolver.

Balance de masa

El balance de masa para el agua presente en la gota, $m_{w,i}$, es:

$$\frac{dm_{w,i}}{dt} = -\pi k_m \rho_{air} d_{p,i}^2 (W_w^I - W_w^\infty) \quad (15)$$

k_m es el coeficiente de transferencia de masa para la evaporación, W_w^I y W_w^∞ corresponden a las fracciones másicas de vapor en aire para la condición de saturación y actual, respectivamente. La masa presente en una gota es igual a la suma de la masa de agua y la de agroquímico ($m_{f,i}$). Luego, el volumen de una gota es igual a:

$$\frac{\pi}{6} d_{d,i}^3 = \frac{m_{w,i}}{\rho_w} + \frac{m_{f,i}}{\rho_f} = m_{w,i} \left(\frac{1}{\rho_w} + \frac{C_f}{\rho_f} \right) \quad (16)$$

Luego, la masa de agua de una gota i queda definida como:

$$m_{w,i} = \frac{\frac{\pi}{6} d_{d,i}^3}{\frac{1}{\rho_w} + \frac{C_f}{\rho_f}} \quad (17)$$

donde C_f es la relación másica entre la masa de fitosanitario y de agua en la gota, y ρ_f es la densidad del fitosanitario.

Reordenando la Ecuación 15:

$$\frac{d(d_{d,i})}{dt} = -2k \frac{\rho_{air}}{\rho_w} (W_w^I - W_w^\infty) \quad (18)$$

W_w^I y W_w^∞ se expresan como:

$$W_w^\infty = \frac{HR p_w^{sat}(T_\infty) x_w}{P_\infty - HR p_w^{sat}(T_\infty) x_w} \frac{M_w}{M_{air}} \quad (19)$$

$$W_w^I = \frac{p_w^{sat}(T_\infty) x_w}{P_\infty - p_w^{sat}(T_\infty) x_w} \frac{M_w}{M_{air}} \quad (20)$$

donde HR es la humedad relativa ambiente, p_w^{sat} la presión de saturación del agua, T_∞ la temperatura ambiente y P_∞ la presión atmosférica, M_w y M_{air} corresponden al peso molecular del agua y el aire, respectivamente.

La fracción molar del agua en la gota de producto pulverizado, x_w , es:

$$x_w = \frac{1}{1 + \frac{M_w}{M_f} C_f} \quad (21)$$

El coeficiente de transferencia de masa, k_m , se representa mediante (Bird *et al.*, 2007):

$$k_m = \frac{D_{wa}}{d_{d,i}} (2 + 0.552 Re_d^{1/2} Sc^{1/3}) \quad (22)$$

Para resolver la ecuación 15, se consideran condiciones iniciales correspondientes a los diámetros de gota obtenidos de la distribución de tamaños (Ecuación 3).

3. Resultados y Discusión

El modelo matemático fue implementado en Matlab. En primer lugar, se definió un caso base a fin de realizar posteriormente un análisis de sensibilidad sobre el porcentaje de deriva al variar condiciones ambientales y variables de operación. En la Tabla 1 se reportan los valores correspondientes al caso base. Las propiedades físicas de la mezcla a pulverizar corresponden a una solución de glifosato en concentración estándar.

Tabla 1. Datos de entrada caso base.

Variable	Valor
Altura de pulverizadores (cm)	70

Separación entre pulverizadores (cm)	50
Ángulo del spray pulverizado (°)	110
Volumen pulverizado (lt/ha)	140
Velocidad de tractor (km/h)	7
Coefficiente de pastilla de pulverización	0.461
Temperatura ambiente (°C)	25
Presión ambiente (Pa)	101400
Humedad relativa (%)	50
Velocidad del viento (km/h)	30

En la Figura 1 se muestra la trayectoria que siguen gotas de diferentes diámetros para el caso base. La ordenada al origen representa la salida de la pastilla pulverizadora, mientras que el eje de las abscisas representa el suelo.

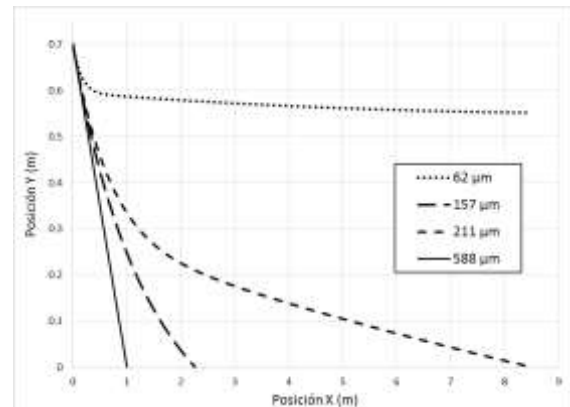


Figura 1. Trayectoria de cuatro gotas de diferente tamaño para el caso base.

En la Figura 1 se observa que las gotas de menor tamaño se desplazan grandes distancias, lo cual es coherente con lo reportado por los fabricantes y la literatura.

La deriva se define como la fracción volumétrica de líquido pulverizado que no logra depositarse en el área objetivo de la aplicación. Esta área objetivo es considerada aquella donde el desplazamiento lateral de la gota es menor a 2.5 m respecto a la posición de la pastilla. Para calcular la deriva mediante el presente modelo, se definió al diámetro de corte (d_{cut}) como aquel diámetro inicial de gotas que al impactar en el suelo alcanza la distancia crítica de 2.5m. Luego, todas las gotas que tengan diámetros menores al diámetro d_{cut} cuando abandonan la pastilla se perderán por deriva.

En la Figura 2 se presenta la distribución inicial y final de tamaño de gotas para el caso base. Se indica remarcando el diámetro de corte mediante una línea vertical. De acuerdo a esta figura, la distribución de tamaños final posee menor área que la inicial y está

desplazada hacia diámetros menores. Este comportamiento se explica por la evaporación de las gotas durante su desplazamiento. Las gotas de menor tamaño poseen mayor relación superficie/volumen lo cual favorece la evaporación de las mismas. Más aún, existe una competencia entre dos fenómenos durante la trayectoria de las gotas desde la pastilla de pulverización al suelo: a) el efecto de la gravedad y el arrastre y b) la velocidad de evaporación. De acuerdo a las tendencias observadas en las figuras 1 y 2, se concluye que: en las gotas de menor tamaño la evaporación es el efecto dominante al inicio, y posteriormente el arrastre, mientras que en las gotas de mayor tamaño el efecto dominante es la gravedad y en menor proporción el arrastre.

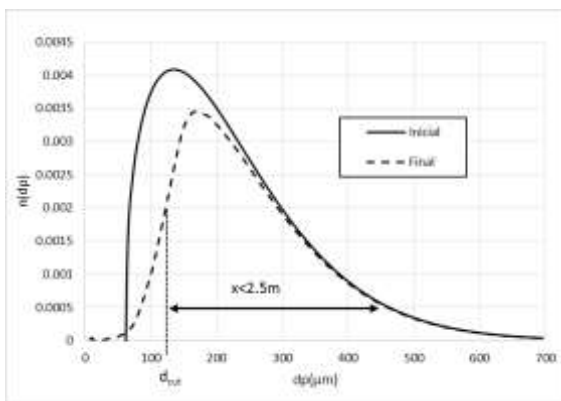


Figura 2. Distribución de tamaño de gota inicial y final para el caso base.

Como se indica en la Tabla 1, el spray de gotas producido por la pastilla tiene un ángulo de 110°. Debido a que la pastilla simulada produce un spray de abanico plano, las gotas abandonan la pastilla con ángulos que varían desde 0 a 110°. En la Figura 3 se presenta el efecto producido por la velocidad del viento y por el ángulo de salida de las gotas sobre la deriva. Se observa que, a mayor velocidad de viento, mayor es el porcentaje de deriva para la mayoría de los ángulos de salida de la pastilla de pulverización. Además, a medida que se incrementa la velocidad del viento, mayor es la diferencia de deriva entre los diferentes ángulos de salida de la pastilla analizados. Esto implica un incremento en el ancho de la distribución de tamaños de gota que impactan sobre la zona límite del área objetivo.

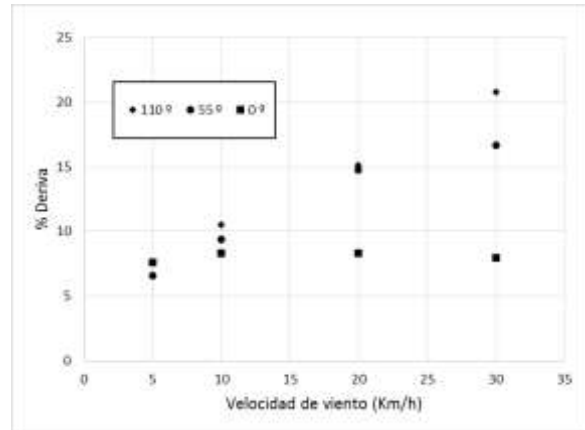


Figura 3. Efecto de la velocidad del viento sobre la deriva para 3 ángulos diferentes.

Simulaciones adicionales incluyeron variaciones de humedad relativa y temperatura ambiente. El efecto de estas variables sobre el porcentaje de deriva fue el de menor orden de todos los analizados, no superando el 1.5% de variación en porcentaje de deriva para variaciones de humedad relativa en el rango de 25% a 80% y temperatura ambiente en el rango de 15°C a 35°C. En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de deriva correspondiente a variaciones en estas condiciones ambientales.

Tabla 2. Variación de deriva por cambios en Humedad relativa y temperatura ambiente

Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Deriva (%)
15	50	20.36
25	50	20.77
35	50	21.6
25	25	21.60
25	80	20.60

Otro parámetro de interés a analizar es la presión de pulverización sobre el porcentaje de deriva. Para modificar dicha presión, se modificó la velocidad de desplazamiento de la máquina pulverizadora. En la Figura 4 se observa el efecto producido sobre la deriva y el diámetro de corte por la variación de presión de pulverización. Se observa que, de todos los efectos analizados, el cambio de presión de pulverización es el que más afecta a la deriva. El aumento de la presión de pulverización produce dos efectos combinados que reducen el riesgo la deriva: a) la curva de distribución de tamaños se modifica disminuyendo el número de gotas de diámetros pequeños, y b) se reduce el valor del diámetro de corte debido a un aumento en la velocidad inicial de las gotas (menor tiempo de residencia durante la caída).

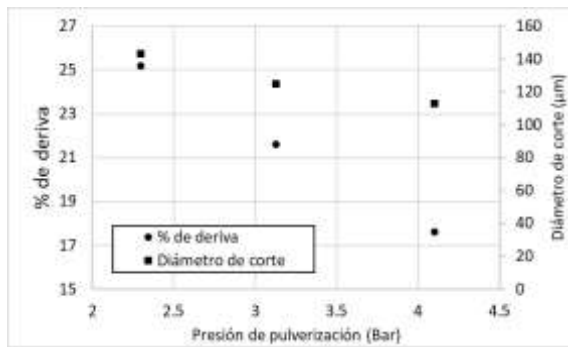


Figura 4. Efecto de la presión de pulverización sobre la deriva y el diámetro de corte.

4. Conclusiones

Dentro de los casos analizados, se observó que la presión de pulverización es la condición de operación que más efecto genera sobre la deriva. Más aún, un aumento en la presión de pulverización resulta conveniente para disminuir el porcentaje de deriva. Sin embargo, de acuerdo a la Ecuación 2, este aumento de presión produce un mayor caudal pulverizado. Para lograr mantener el mismo valor de F_{pulv} , la Ecuación 1 indica que debería aumentarse la velocidad de la máquina pulverizadora para satisfacer el nuevo caudal (para una distancia s fija). Esto implica que para obtener las condiciones de operación más eficientes es necesario resolver un problema de optimización dependiente de dos variables.

Del análisis sobre el efecto de las condiciones ambientales, se concluyó que el viento es el factor predominante sobre la deriva. El porcentaje de volumen de fitosanitario que se pierde por deriva aumenta considerablemente con el incremento de la velocidad del viento. La posibilidad de definir el ángulo de salida las gotas en la pastilla pulverizadora permitió observar que al incrementar la velocidad de viento, se incrementa el ancho de la distribución de tamaños de gota que impactan en la zona límite de deriva.

La humedad relativa y la temperatura influyen sobre la fuerza impulsora de transferencia de masa en la evaporación de las gotas. Debido a que este efecto es dependiente de la superficie de las gotas, e influye principalmente en las gotas de menor tamaño, su efecto sobre la deriva es inferior al de la velocidad del viento.

El procedimiento utilizado para generar las ecuaciones que permiten calcular la distribución de tamaño de gotas se desarrolló con la formalidad matemática necesaria para que su aplicación pueda ser extendida a otros modelos de pastillas de

pulverización en base a datos de catálogo o información experimental.

Se espera en trabajos futuros comparar la performance del mismo frente a datos experimentales obtenidos de campo y otros modelos disponibles en la literatura. Una herramienta de este tipo permitirá la corrección de parámetros de operación en tiempo real para reducir el impacto ambiental e incrementar la eficiencia de la pulverización.

5. Referencias

- Al Heidary, M.; Douzals, J.P.; Sinfort, C.; Vallet, A. (2014). *Influence of Spray Characteristics on Potential Spray Drift of Field Crop Sprayers: A literature review*. Crop Protection, 63, 120-130
- Alvez, G. S.; Cunha, J. P. A. R. (2014). *Field data and prediction models of pesticide spray drift on coffee crop*. Pesq. agropec. bras., 49 (8), 622-62.
- Baetens, K.; Ho, Q.T.; Nuyttens, D.; De Schampheleire, M.; Melese Endalew, A.; Hertog, M.L.A.T.M.; Nicolai, B.; Ramon, H.; Verboven, P. (2009) *A validated 2-D diffusion-advection model for prediction of drift from ground boom sprayers*. Atmospheric Environment, 43 (9), 1674-1682
- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. (2006) *Transport Phenomena, Revised 2nd Edition*. John Wiley & Sons, Inc. Publisher
- Butler Ellis, M.C.; Miller, P.C.H. (2010) *The Silsoe Spray Drift Model: A Model of Spray Drift for the Assessment of Non-target Exposures to Pesticides*. Biosystems Engineering, 107, 169-177.
- Butler Ellis, M.C.; Alanis, R.; Lane, A.G.; Tuck, C.R.; Nuyttens, D.; van de Zande, J.C. (2017) *Wind Tunnel Measurements and Model Predictions for Estimating Spray Drift Reduction under Field Conditions*. Biosystems Engineering, 154, 25-34.
- Ganzelmeier, H.; Rautmann, D.; Spangenberg, R. (1995) *Studies on the spray drift of plant protection products: results of a test program carried out throughout the Federal Republic of Germany*. Berlin: Blackwell, 1995. 111p.
- Haider, A.; Levenspiel O. (1989) *Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles*. Powder Technology, 58 (1), 63-70.
- Holterman, H.J.; van de Zande, J.C.; Porskamp, H.A.J.; Huijsmans, J.F.M. (1997). *Modelling spray drift from boom sprayers*. Computers and Electronics in Agriculture, 19 (1), 1-22
- Johnson, M.P.; Swetnam, L.D. (1996) *Sprayer Nozzles: Selection and Calibration*. Cooperative Extension Service, University of Kentucky, College of Agriculture.

Kumar Patel, M.; Ghanshyam, C.; Reddy Mamidi, V.; Kapur, P. (2012) *Performance and Characterization of Different Material Electrodes in Electrostatic Pesticide Spraying Nozzle System* International Journal of Applied Science & Technology Research Excellence, 2 (2).

Lan, Y.; Hoffmann, W.C.; Fritz, B.K.; Martin, D.E.; Lopez, Jr, J.D. (2008) *Spray Drift Mitigation with Spray Mix Adjuvants*. Applied Engineering in Agriculture, 24 (1), 5-10.

Lauric, A.; De Leo, G.; Carbonell, C.; Vigna, M.; Leiva, D. (2016) *Utilización de Tarjetas Hidrosensibles para Evaluar el Efecto de la Presión sobre la Calidad de Aplicación*. Informe del INTA y Ministerio de Agroindustria.

Leiva, P.D. (2015) *Recaudos por Deriva en Pulverizaciones Agrícolas. Siete Aspectos Importantes para su Manejo*. Informe del INTA.

Masia, G.; Fuica, A.; Venturelli, L.; Gonzalez Anta, G. (2015) *Performance of Various Drift Control Additives*. INTA.

Onorato, A.; Tesouro, O. (2006) *Pulverizaciones Agrícolas Terrestres*. 1ª Ed., INTA, Buenos Aires.

Wang, S.; Dorr, G.J.; Khashehchi, M.; He, X. (2015) *Performance of Selected Agricultural Spray Nozzles using Particle Image Velocimetry*. J. Agr. Sci. Tech., 17, 601-613.

Weibull, W. (1951) *A Statistical Distribution Function of Wide Applicability*. Journal of Applied Mechanics, 18, 293-297.

Zhu, H.; Reichard, D.L.; Fox, R.D.; Brazee, R.D.; Ozkan, H.E. (1994) *Simulation of Drift of Discrete Sizes of Water Droplets from Field Sprayers*. Transactions of the ASAE, 37(5), 1401-1407

06TCQ. Estudios reológicos de un Polímero Asociativo para su aplicación en la recuperación mejorada de petróleo

Rheological studies of an Associative Polymer for its application in the improved recovery of petroleum

Laura Fernández¹, Maximiliano Aiello¹, Nicolás Seibel¹, Sergio Abrigo², Esteban González²

1. Departamento de Química. 2. Departamento de Geología y Petróleo. Universidad Nacional del Comahue-Buenos Aires 1400- Neuquén. fernanlg@yahoo.com

Resumen

Este trabajo centra su atención en el estudio del comportamiento reológico de un polímero asociativo para analizar si es candidato de ser aplicado como fluido desplazante en un proceso de recuperación mejorada de petróleo. Se seleccionan escenarios desfavorables para los polímeros lineales, altas temperaturas y elevada concentración de iones bivalentes en la salmuera. Los ensayos reológicos se realizan en un reómetro con estudios en flujo en modo rotacional y con variación de temperatura en el rango 25°C a 90°C. Los resultados experimentales de la solución polimérica (1500 ppm) demuestran un comportamiento reológico dependiente del rango de tasa de corte aplicado, identificándose comportamiento Newtoniano, pseudoplástico y dilatante. A diferencia de una poliácridamida lineal los cambios conformacionales frente a fluctuaciones térmicas producen un aumento en la resistencia a fluir cuando aumenta la temperatura. El aumento del diámetro hidrodinámico con la temperatura es investigado por la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). Se requiere de un estudio detallado para definir las condiciones petrofísicas del reservorio en el cual pueda ser inyectado.

Palabras clave: poliácridamidas, asociativos, EOR.

Abstract

This work focuses on the study of the rheological behavior of an associative polymer to analyze if it is a candidate to be applied as a displacing fluid in an improved oil recovery process. Unfavorable scenarios are selected for linear polymers, high temperatures and high concentration of bivalent ions in the brine. The rheological tests are performed in a rheometer with flow studies in rotational mode and with temperature variation in the range 25°C to 90°C. The experimental results of the polymer solution (1500 ppm) demonstrate a rheological behavior dependent on the range of applied shear rate, identifying Newtonian, pseudoplastic and dilatant behavior. Unlike a linear polyacrylamide, conformational changes against thermal fluctuations produce an increase in the resistance to flow when the temperature increases. The increase in hydrodynamic diameter with temperature is investigated by the technique of dynamic light scattering (DLS). It requires a detailed study to define the petrophysical conditions of the reservoir in which it can be injected.

Keywords: polyacrylamide, associative, EOR

1. Introducción

La recuperación primaria y secundaria de petróleo logran una eficiencia combinada de aproximadamente el 30%, quedando un importante remanente en el reservorio. A partir de la década del 70 debido al aumento del precio del crudo, es rentable una recuperación terciaria, lo que requiere de la inyección de fluidos especiales tales como polímeros, álcalis, surfactantes o combinación de ellos. A esta etapa de recuperación por la inyección de químicos se la conoce como recuperación mejorada de petróleo, CEOR (Chemical Enhanced Oil Recovery).

En Argentina, la recuperación primaria y secundaria de petróleo han dominado los campos petrolíferos hasta la actualidad. Sin embargo la madurez de los pozos acompañada de la baja producción de crudo y la disminución de los precios de los polímeros, han llevado a los operadores locales a volcar la mirada hacia el EOR con polímero. Para mejorar la eficiencia de barrido, se utilizan polímeros específicamente diseñados para esta aplicación. Su selección se realiza en la etapa de screening y depende de condiciones de reservorios (petrofísica y propiedades de las rocas) y sus fluidos (calidad de crudo y salinidad), según Levitt y Pope (2008). La solución polimérica actúa como un fluido desplazante de crudo, por lo que su viscosidad, que es la variable clave, se especifica para cada reservorio y es una propiedad que participa en los controles normalizados según API RP 63 (1990) de estabilidad térmica, mecánica y química.

El desplazamiento con soluciones de poliacrilamidas lineales parcialmente hidrolizadas (HPAM) predominan en los proyectos CEOR en el mundo. Sin embargo, las condiciones extremas de reservorios concernientes a altas temperaturas, elevadas salinidades o elevadas concentraciones de iones bivalentes en la composición de la salmuera promueven degradaciones químicas y mecánicas en este tipo de poliacrilamidas. Las poliacrilamidas asociativas son aplicadas desde hace tiempo pero no existe mucha información sobre su performance en procesos CEOR. Estos polímeros son macromoléculas orgánicas con características anfifílicas y están constituidas por una cadena lineal precursora con propiedades afines al solvente (hidrofilico) y grupos químicos con poca o nula afinidad al solvente (hidrófobos) localizados en los extremos y/o a lo largo de la cadena precursora. Esta característica permite la formación de agregados tipo micelas cuando están disueltos en agua. A modo de ejemplo se presenta en la Figura 1 un agregado tipo flor compuesto por el ensamble de polímeros tipo telequérico (hidrófobos a los extremos), donde el contorno de los pétalos está formado por las cadenas lineales del polímero y el núcleo por la

concentración de los grupos hidrófobos (Tripathi *et al.*, 2005; Daí *et al.*, 2001).

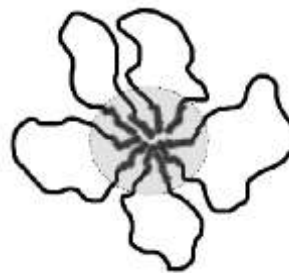


Figura 1: Formación de agregado tipo flor del polímero asociativo telequérico en solución acuosa.

Este tipo de formación se explica por el hecho que los componentes hidrófobos del polímero asociativo, intentan minimizar el contacto con el agua. Por efecto de las fluctuaciones térmicas del medio, la formación de los agregados no se mantiene constante, sino que continuamente las contribuciones hidrofóbicas ingresan y egresan del núcleo creando nuevas uniones con otros agregados (puentes de enlaces o multiuniones) (Rubinstein y Dobrynin, 1999; Daí *et al.*, 2001). Su respuesta a la deformación es muy diferente a los lineales, ya que son macromoléculas con características anfifílicas que adoptan cambios conformacionales frente a fluctuaciones térmicas (Pellens, 2000; Green y Tobolsky, 1946). Como consecuencia su resistencia al flujo está gobernada por su concentración, el nivel térmico y su conformación en forma diferente a los lineales. Cuando la solución polimérica fluye en el medio poroso lo hace a través de una distribución de tamaño de gargantas porales, por lo cual, está sometido a una distribución de esfuerzos de corte. Considerando el flujo de la solución polimérica desde el pozo a través de la formación con una configuración radial, las tasas de inyección en los pozos inyectoros y productores son relativamente altas, pero disminuyen a medida que procede la invasión y se aleja del pozo. Alejada del pozo, la solución polimérica se propaga a una baja velocidad de corte. Por esta razón es necesario conocer el comportamiento reológico en un rango de tasas de corte, siendo $0,1- 600 \text{ s}^{-1}$ (Walker *et al.*, 2012) el rango correspondiente al flujo en los reservorios típicos.

Además, es necesario estudiar la distribución de tamaño del polímero ante los cambios conformacionales, ya que permitirá establecer las características petrofísicas del reservorio para las cuales será factible su inyección sin producir un taponamiento que dañaría a la formación.

Este trabajo centra su interés en estudiar el comportamiento reológico de este tipo de polímeros en escenarios desfavorables para los lineales, esto es, altas temperaturas y elevada concentración de iones bivalentes en la salmuera. Los ensayos reológicos se realizan en un reómetro con estudios en flujo en modo rotacional, en un rango de tasas de corte como variable independiente, y se acompañan con la determinación de la distribución de tamaño del polímero para analizar los cambios conformacionales.

2. Materiales y métodos

Los estudios se realizan con el polímero asociativo Aspiro P 6621 de origen alemán, en una concentración de 1500 ppm en salmuera sintética de 70 g/L, cuya composición se presenta en Tabla 1, donde debe notarse la elevada concentración de bivalentes. La solución polimérica se preparó según API RP 63. La temperatura de los ensayos se especificó entre 25 y 90°C.

Tabla 1: Composición de la salmuera.

Ion	Concentración (ppm)
Na ⁺ (NaCl)	66000
Ca ²⁺ (CaCl ₂)	4000

Para el análisis del comportamiento reológico de las soluciones poliméricas se utilizó un reómetro Anton Paar MC302, seleccionando como tipo de ensayo análisis de flujo rotacional con tasa de corte variable en el rango 0,1 a 1000 s⁻¹, con geometría de cilindros coaxiales CC27/T200/SS y cámara de control de temperatura en el rango de -30 a 200 °C por sistema peltier para cilindros, C-PTD200.

El protocolo implementado durante los ensayos experimentales fue cargar una muestra a la celda del reómetro y medir la reología en forma sucesiva con variación de la temperatura en ascenso y descenso (25°C, 40°C, 55°C, 70°C y 90°C).

Para la evaluación de cambios conformacionales, se llevaron a cabo mediciones del diámetro hidrodinámico (DH) de las soluciones poliméricas usando la técnica de Dispersión dinámica de luz (DSL) a diferentes temperaturas, con un equipo NanoZetaSizer de Malvern Instrument, con ángulo de detección de 173°. El sistema permite mediciones en función de la temperatura con un rango entre 5 y 90°C.

Para modelar los resultados experimentales se consideraron los modelos de Ostwald de Waele, Ellis y Carreau.

El Modelo de Ostwald de Waele verifica la Ley de la Potencia y describe el comportamiento de un fluido en el cual el esfuerzo de corte (τ) aumenta en forma exponencial con la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), (Ecuación 1).

$$\tau = \mu \cdot \frac{du}{dr} = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde k es el índice de consistencia de flujo y n es el exponente de la Ley de la Potencia.

El modelo de Carreau describe el comportamiento de un fluido que a baja velocidad de deformación verifica la ley de Newton de la viscosidad y a alta velocidad de deformación obedece la ley de la potencia, Ecuaciones 2 y 3.

$$\tau_{yx} = - \left\{ \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}} \right\} (\dot{\gamma}) \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde τ_{yx} (Pa) es el esfuerzo de corte, η_0 es la viscosidad aparente a baja velocidad de deformación (Pa·s), η_{∞} es la viscosidad aparente a alta velocidad de deformación (Pa·s), λ es un tiempo de relajación (s), y n es un índice relacionado con el alejamiento del comportamiento newtoniano.

El modelo de Ellis es de particular interés para describir el comportamiento en intervalos de velocidad de corte relativamente baja, Ecuación 4.

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (\tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde η_0 es la viscosidad extrapolada a bajos valores de velocidad de corte y los dos parámetros restantes, τ y $\tau_{1/2}$ son empíricos. El factor α hace referencia al grado de comportamiento pseudoplástico y $\tau_{1/2}$ representa el valor de esfuerzo de corte en el que la viscosidad aparente vale la mitad del valor η_0 .

3. Resultados y Discusión

La Figura 2 presenta los resultados del comportamiento reológico ante un aumento de la temperatura. Puede notarse que para una temperatura especificada, el comportamiento reológico depende del rango de la tasa de deformación ($\dot{\gamma}$) aplicado.

A tasas de corte bajas (0,1 a 10 s⁻¹) y para los niveles térmicos 25 °C, 40°C y 90°C, se observa que la viscosidad se mantiene aproximadamente constante, y por ende el fluido se comporta como Newtoniano.

Por otro lado, para 55 °C y 70 °C el comportamiento reológico es diferente y se lo analiza más adelante. Dependiendo de la temperatura, a una determinada velocidad de deformación denotada como ($\dot{\gamma}$) (en el rango 10 a 250 s⁻¹), la solución disminuye su viscosidad cuando se incrementa la velocidad de deformación, manifestando un comportamiento pseudoplástico, el cual perdura hasta alcanzar una tasa crítica ($\dot{\gamma}_c$) por encima de la cual se comporta como dilatante (tasas superiores a 258 s⁻¹ hasta 1000 s⁻¹).

La mayoría de las poliacrilamidas lineales presentan un comportamiento reológico Newtoniano a bajas tasas de corte, pseudoplástico en un rango intermedio y nuevamente Newtoniano a tasas de corte elevadas, ajustando al modelo de Carreau.

Por lo tanto, la primera diferencia interesante que puede notarse, es que el polímero asociativo P6621 presenta un claro comportamiento dilatante, a partir de tasas críticas ($\dot{\gamma}_c$) variables en función de la temperatura, pero en valores tan bajos como 258 s⁻¹. Este comportamiento reológico complejo Newtoniano-pseudoplástico-dilatante, no se corresponde en todo el rango a ninguno de los modelos presentados.

Los resultados encontrados cuando varía la temperatura también son distintivos con referencia a polímeros lineales. La Figura 3, extraída de Espinoza (2011), corresponde a los resultados de viscosidad de una solución del polímero lineal FPLOPAAM 3631S, provista por SNF Floerger de 1500 ppm en función de la temperatura, fijando diferentes tasas de corte. Más allá del valor de viscosidad, el cual no se puede comparar porque la salinidad difiere de la seleccionada en este trabajo, se enuncia que la viscosidad para la poliacrilamida lineal para cualquier tasa de deformación, disminuye cuando la temperatura aumenta, respondiendo al comportamiento de la mayoría de los fluidos y por un mecanismo de degradación.

La Figura 2 para el polímero asociativo P6621 demuestra que el comportamiento de la viscosidad con la temperatura es muy complejo. Para deformaciones aplicadas inferiores a la tasa crítica ($\dot{\gamma}_c$) la viscosidad aumenta con la temperatura, diferencia notable con referencia a polímeros lineales. Para deformaciones superiores al valor crítico, las viscosidades disminuyen con el aumento del nivel térmico.

Los polímeros asociativos son sistemas afectados por la temperatura ya que la formación de agregados es un proceso dinámico donde la cantidad de energía térmica presente en el medio influye directamente en la creación de nuevos puentes de enlace. El

incremento de temperatura aumenta la cantidad de enlaces activos (o puentes de enlaces) que brindan un aumento en la interacción intermolecular de los agregados del polímero, fenómeno que justifica el comportamiento por debajo de la tasa crítica. En el dominio de tasas de comportamiento dilatante, la elevada deformación promueve la ruptura de dichos enlaces, y la viscosidad disminuye.

A partir de la Figura 2, también puede notarse que a medida que aumenta la temperatura, previo al comportamiento pseudoplástico, existe un rango de tasas de corte donde el comportamiento se aleja del Newtoniano, convirtiéndose en dilatante. Este efecto se hace notorio en los niveles térmicos de 55°C y 70 °C. Este comportamiento anómalo, se adelanta a medida que aumenta la temperatura del ensayo, ya que se lo aprecia a menores tasas de corte y podría explicarse en función de competencias entre la formación y ruptura de puentes de enlaces entre los agregados.

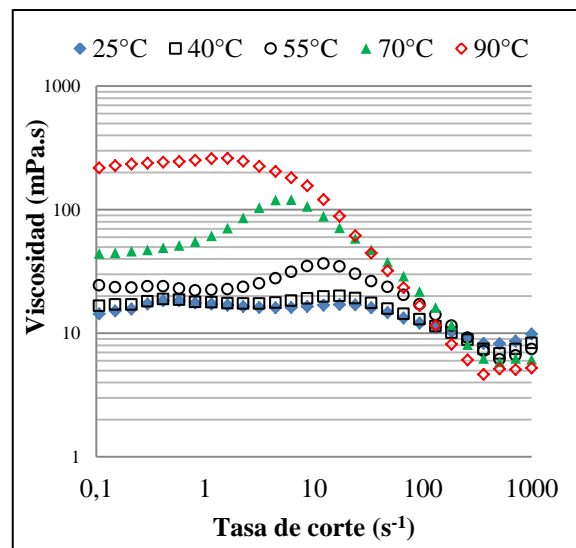


Figura 2: Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas en función de la temperatura (1500 ppm)

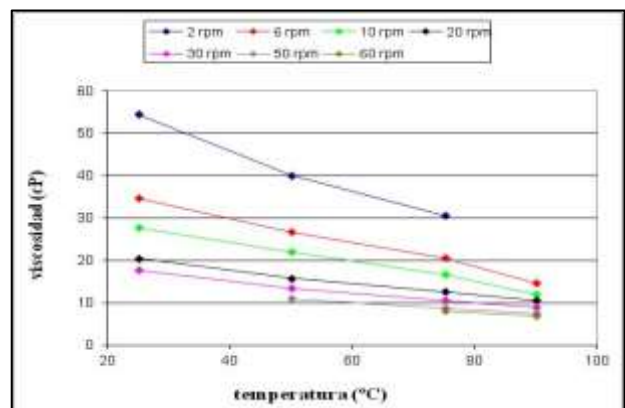


Figura 3: Ensayo viscosidad vs temperatura, polímero lineal FPLOPAAM 3631 S (1500 ppm)

Para tasas de corte relativamente bajas, la energía térmica a partir de 55 °C predomina, y es capaz de propiciar el enlace de agregados por cambios conformacionales del polímero, y como consecuencia, aumenta la viscosidad. Sin embargo, si la velocidad de deformación supera un valor límite, se produce la ruptura de los enlaces y sobreviene el comportamiento pseudoplástico, disminuyendo progresivamente la viscosidad.

La respuesta al comportamiento pseudoplástico depende fuertemente del nivel térmico al cual está sometido el polímero. La disminución de la viscosidad, característica de este comportamiento es más pronunciada conforme aumenta la temperatura, correspondiendo reducciones del 53% y 98% para la solución de 1500 ppm a 25°C y 90°C respectivamente.

La formación y ruptura de enlaces es un proceso altamente dinámico, y el claro comportamiento dilatante del polímero asociativo demuestra que para velocidades de deformación más altas manteniendo la temperatura constante, el polímero interacciona nuevamente a través de sus agregados como consecuencia de la deformación, genera nuevos enlaces ofreciendo resistencia a fluir, y la viscosidad aumenta.

Para ganar conocimiento en el comportamiento de estos fluidos con la temperatura se realizó el estudio reológico en un ciclo, en el cual se incrementó y disminuyó la temperatura con el objetivo de analizar la existencia de histéresis térmica, reversibilidad en los cambios conformacionales y cambios en el comportamiento reológico en función de la historia térmica.

La Tabla 2 presenta los parámetros de ajuste y los correspondientes índices de correlación para los modelos reológicos analizados, para el ensayo completo de ascenso y descenso de la temperatura. A partir de la Tabla 2 puede notarse que cuando la temperatura aumenta, el comportamiento reológico se ve fuertemente impactado.

En el rango 25-40°C, aumenta el rango de tasas de corte ajustado por el modelo de Ellis, conforme lo hace la temperatura. Si bien la viscosidad asociada a bajas tasas de corte (η_0) no se ve afectada, la disminución abrupta del valor de $\tau_{1/2}$ (de 2022 mPa a 387 mPa) indica que el rango de tasas de corte con comportamiento Newtoniano se reduce, adelantándose el comportamiento pseudoplástico, el cual se hace más pronunciado tal como lo indica el aumento del parámetro α (de 1,9389 a 2,8916).

Para el rango de tasas más elevado, la Ley de la Potencia predice un comportamiento dilatante, alejándose del comportamiento Newtoniano conforme aumenta la temperatura, tal como lo indica el aumento del parámetro n asociado al orden de flujo (de 1,2647 a 1,3122). El orden de flujo es indicativo de la desviación respecto al comportamiento Newtoniano del fluido, y se suele relacionar con las interacciones moleculares y el ordenamiento espacial de las macro moléculas entre las capas del fluido, donde este ordenamiento espacial puede o no favorecer el movimiento del fluido. En este caso el aumento de n se asocia a un cambio conformacional del polímero, el cual ofrece resistencia al flujo.

La constante k de la ley de la potencia es una medida de la consistencia del fluido, que se puede interpretar como una medida de su resistencia a la deformación, y en este caso aumenta levemente conforme lo hace la temperatura ($k= 0,9777$ y $k= 1,5765$ para 25°C y 40°C respectivamente).

Tanto para 25 °C como para 40°C, la distribución de tamaño del polímero que resulta de la aplicación de la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS), pone de manifiesto que el polímero presenta una distribución en intensidad polimodal indicando que se encuentra desordenado (Figura 4 y Figura 6) con tamaños menores a 100 nm. Las figuras presentan los resultados de varias mediciones sucesivas.

Sin embargo, a 40°C el polímero comienza a poner de manifiesto un arreglo conformacional, ya que la distribución polimodal en intensidad presenta picos más definidos que a 25°C. El aumento en la resistencia a fluir, podría estar relacionada a este ordenamiento del polímero.

La distribución en número representa la "cantidad de partículas" que presentan un determinado tamaño, y tanto para 25°C (Figura 5) como para 40°C (Figura 7) resultan monomodales y centradas en 1,6 nm.

Para el nivel térmico de 55°C el modelado reológico no puede cubrirse en todo el rango de tasas de corte con un único modelo. El modelo de Ellis queda excluido del análisis por su bajo coeficiente de correlación, Tabla 2. Para tasas de corte bajas ($0,054 - 8,73 \text{ s}^{-1}$) los datos experimentales ajustan al modelo de la potencia y el fluido tiene un leve comportamiento dilatante, indicando que el efecto térmico que promueve los enlaces entre agregados de fluido según el modelo tipo flor del polímero prevalece frente a la deformación. A esta temperatura, las sucesivas mediciones de distribución de tamaño en intensidad arrojan los mismos resultados (a diferencia de 25°C), indicando que el polímero se ha ordenado y estabilizado,

Figura 8. La distribución se convierte en bimodal, centrada en 3 y 30 nm, indicando que existen dos dominios definidos. El polímero, a través de un cambio conformacional adopta una forma más esférica y estable. La distribución de tamaño en Número es monomodal, con un pico desplazado a 2,5 nm, Figura 9.

Tabla 2: Parámetros obtenidos del ajuste con los distintos modelos

T (°C)	Ellis	Ley de la Potencia
25	$\dot{\gamma} = 0,0183 - 362 \text{ s}^{-1}$ $\eta_0 = 21,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ $\tau_{1/2} = 2022 \text{ mPa}$ $\alpha = 1,9389$ $R = 0,9998$ $R^2 = 0,9996$ Desvío std: $1,699 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 508 - 1000 \text{ s}^{-1}$ $k = 0,9777$ $n = 1,2647$ $R = 0,9989$ $R^2 = 0,9978$ Desvío std = 136 mPa
40	$\dot{\gamma} = 0,0544 \text{ y } 508 \text{ s}^{-1}$ $\eta_0 = 22,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ $\tau_{1/2} = 387 \text{ mPa}$ $\alpha = 2,8916$ $R = 0,9974$ $R^2 = 0,9949$ Desvío std: $8,8282 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 508 - 1000 \text{ s}^{-1}$ $k = 1,5765$ $n = 1,3122$ $R = 0,9999$ $R^2 = 0,9998$ Desvío std: $35,623 \text{ mPa}$
55	$\dot{\gamma} = 0,0183 - 362 \text{ s}^{-1}$ $\eta_0 = 39,57 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ $\tau_{1/2} = 2606,5 \text{ mPa}$ $\alpha = 2,6835$ $R = 0,8845$ $R^2 = 0,7823$ Desvío std: $106,44 \text{ s}^{-1}$	(1) $\dot{\gamma} = 0,054 - 8,73 \text{ s}^{-1}$ $k = 34,748$ $n = 1,1208$ $R = 0,9752$ $R^2 = 0,9511$ Desvío std: $31,319 \text{ mPa}$ (2) $\dot{\gamma} = 8,73 - 713 \text{ s}^{-1}$ $k = 230$ $n = 0,45009$ $R = 0,97689$ $R^2 = 0,95432$ Desvío std: $\text{Pa } 255 \text{ mPa}$

T (°C)	Ellis	Ley de la Potencia
70	-	(1) $\dot{\gamma} = 0,054 - 8,73 \text{ s}^{-1}$ $k = 133,52$ $n = 1,1545$ $R = 0,9936$ $R^2 = 0,9872$ Desvío std: $32,767 \text{ mPa}$ (2) $\dot{\gamma} = 12,3 - 362 \text{ s}^{-1}$ $k = 1194,7$ $n = 0,1031$ $R = 0,9166$ $R^2 = 0,8402$ Desvío std: $89,198 \text{ mPa}$ (3) $\dot{\gamma} = 508 - 1000 \text{ s}^{-1}$ $k = 1,362$ $n = 1,2491$ $R = 0,9994$ $R^2 = 0,9988$ Desvío std: $77,485 \text{ mPa}$
90	Carreau	
70	-	(1) $\dot{\gamma} = 0,01 - 6,22 \text{ s}^{-1}$ $k = 74,56$ $n = 1,0662$ $R = 0,9841$ $R^2 = 0,9685$ Desvío std: $29,88 \text{ mPa}$ (2) $\dot{\gamma} = 12,3 - 362 \text{ s}^{-1}$ $k = 671,12$ $n = 0,2441$ $R = 0,9321$ $R^2 = 0,8688$ Desvío std: $180,6 \text{ mPa}$ (3) $\dot{\gamma} = 508 - 1000 \text{ s}^{-1}$ $k = 3,44$ $n = 1,0996$ $R = 0,9967$ $R^2 = 0,9935$ Desvío std: $142,45 \text{ mPa}$
55	-	(1) $\dot{\gamma} = 0,01 - 12,3 \text{ s}^{-1}$ $k = 31,27$ $n = 1,1065$ $R = 0,9837$ $R^2 = 0,9676$ Desvío std: $27,86 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (2) $\dot{\gamma} = 17,2 - 713 \text{ s}^{-1}$ $k = 246,62$ $n = 0,4538$ $R = 0,9847$ $R^2 = 0,9696$

T (°C)	Ellis	Ley de la Potencia
		Desvío std: 226,16 mPa
40	$\dot{\gamma} = 0,037 - 362 \text{ s}^{-1}$ $\eta_0 = 24,15 \text{ mPa.s}$ $\tau_{1/2} = 2639,4 \text{ mPa}$ $\alpha = 2,8027$ $R = 0,9996$ $R^2 = 0,9991$ Desvío std: $3,543 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 508 - 1000 \text{ s}^{-1}$ $k = 1,8723$ $n = 1,2295$ $R = 0,9996$ $R^2 = 0,9992$ Desvío std: 72,21 mPa
25	$\dot{\gamma} = 0,01 - 508 \text{ s}^{-1}$ $\eta_0 = 23,8 \text{ mPa.s}$ $\tau_{1/2} = 2966,03 \text{ mPa}$ $\alpha = 2,1359$ $R = 0,9998$ $R^2 = 0,9997$ Desvío std: $2,012 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 508 - 1000 \text{ s}^{-1}$ $k = 1,4377 \text{ mPa.s}$ $n = 1,2954$ $R = 0,9987$ $R^2 = 0,9975$ Desvío std: 161,05 mPa

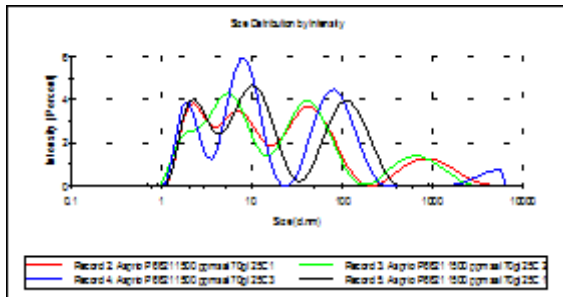


Figura 4: Distribución de tamaño de Intensidad a 25°C

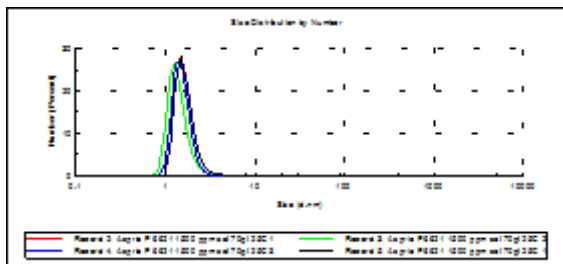


Figura 5: Distribución de tamaño en Número a 25°C

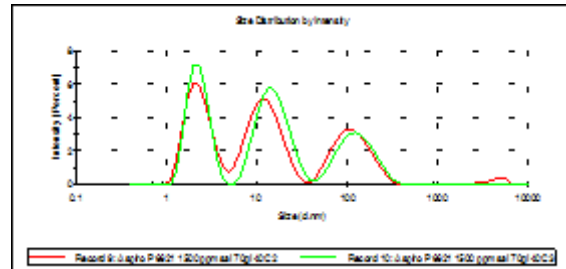


Figura 6: Distribución de tamaño en Intensidad a 40°C

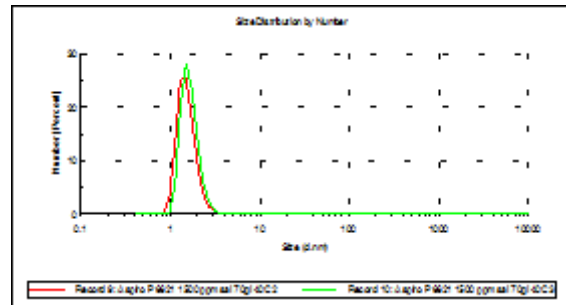


Figura 7: Distribución de tamaño en Número a 40°C

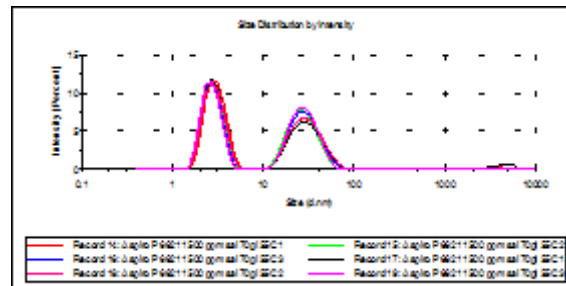


Figura 8: Distribución de tamaño en Intensidad a 55°C

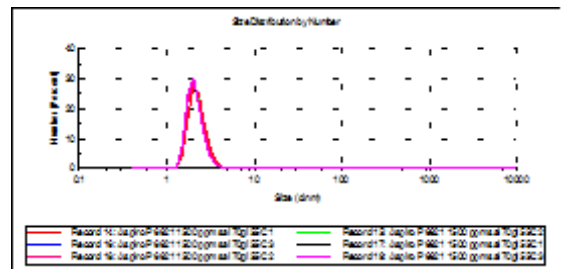


Figura 9: Distribución de tamaño en Número a 55°C.

Para el rango de tasas de corte ($8,73 - 713 \text{ s}^{-1}$) el comportamiento es pseudoplástico ($n = 0,45009$), y si bien el índice de consistencia ($k = 233$) de la Ley de la Potencia indica que el fluido tiene una alta resistencia a la deformación, las elevadas tasas de deformación vencen los enlaces entre agregados y la viscosidad disminuye.

Cuando la temperatura alcanza el nivel de 70°C , se producen cambios muy importantes. El comportamiento reológico se divide en tres regiones, con comportamiento levemente dilatante ($\dot{\gamma} = 0,054 - 8,73 \text{ s}^{-1}$, $k = 133,52$, $n = 1,1545$), pseudoplástico ($\dot{\gamma} = 12,3 - 362 \text{ s}^{-1}$, $k = 1194$, $n = 0,1031$) y dilatante ($\dot{\gamma} = 508 - 1000 \text{ s}^{-1}$, $k = 1,362$, $n = 1,2491$).

Las distribuciones de tamaño tanto en intensidad (Figura 10) como en número (Figura 11), resultan monomodales y presentan claramente una cinética de aumento y disminución en el tamaño, indicando que en estado estacionario o bajas tasas de corte los cambios inducidos por la energía térmica son muy pronunciados, dando como resultado neto un comportamiento levemente dilatante. Las distribuciones en intensidad están centradas en tamaños que varían desde 50 a 350 nm.

A medida que aumenta la velocidad de deformación, la ley de la potencia predice un comportamiento pseudoplástico pero con un índice muy alto de consistencia, lo que indica que la deformación promueve fuertes interacciones entre los agregados de las capas del fluido.

Por último, tasas de corte muy altas, parecen impedir las interacciones moleculares, presentándose un comportamiento dilatante y con muy bajo índice de consistencia.

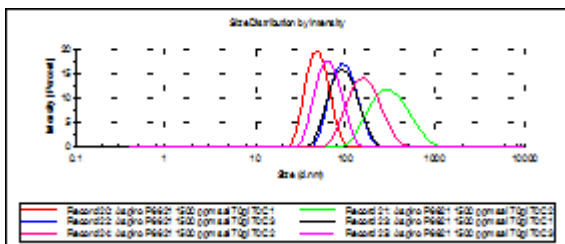


Figura 10: Distribución de tamaño en Intensidad a 70°C

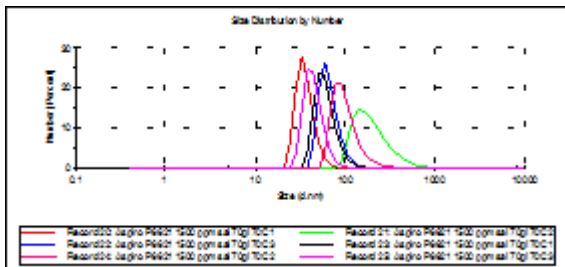


Figura 11: Distribución de tamaño en Número a 70°C

Cuando el nivel térmico del ensayo alcanza los 90°C se observan nuevamente cambios importantes en la distribución de tamaño. Ambas distribuciones son monomodales, y los tamaños se desplazan a valores centrados en 5000 nm y 4600 nm para la distribución en Intensidad (Figura 12) y Número (Figura 13) respectivamente.

La reología para esta nueva distribución más ordenada del polímero permite modelar todo el rango de tasas de corte con el modelo de Carreau, ya que no se pone de manifiesto un comportamiento dilatante para altas tasas de corte. Los parámetros del modelo ($\dot{\gamma} = 0,1- 1000 \text{ s}^{-1}$) resultan: $\eta_0 - \eta_\infty = 666,45 \text{ mPa.s}$; $\eta_\infty = 5,6643 \cdot 10^{-7} \text{ mPa.s}$; $\lambda = 0,9043$

seg; $n = 1,7899$; $R^2 = 0,9786$; Desvío std: 87,465 mPa.s.

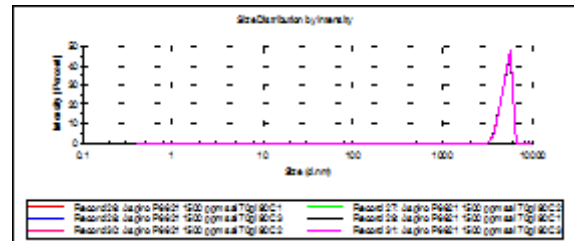


Figura 12: Distribución de tamaño en Intensidad a 90°C

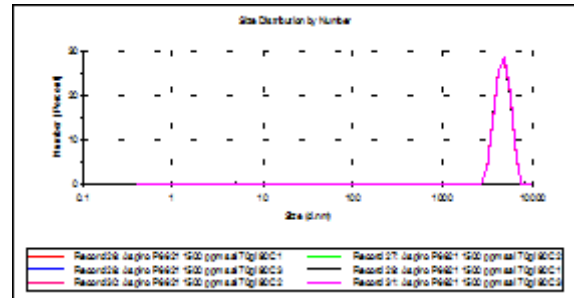


Figura 13: Distribución de tamaño en Número a 90°C

Como se mencionó, alcanzado el máximo nivel térmico, se mantuvo la muestra tanto en el reómetro como en el equipo de dispersión de luz, y se comenzó el ciclo de disminución de temperatura.

La Tabla 2 indica que cuando la temperatura disminuye, se mantienen los comportamientos reológicos, claro que con parámetros de ajuste diferentes. Puede notarse que los índices de consistencia de la ley de la Potencia resultan siempre menores, con referencia al ascenso de temperatura, que se correspondería con algún grado de degradación acumulado. Por lo tanto, la solución polimérica presenta histéresis con la temperatura.

La distribución de tamaño a 70°C presenta la misma tendencia que en el ascenso, pero los centros de la distribución en intensidad se desplazan a tamaños menores, entre 30 y 100 nm, Figuras 14 y 15.

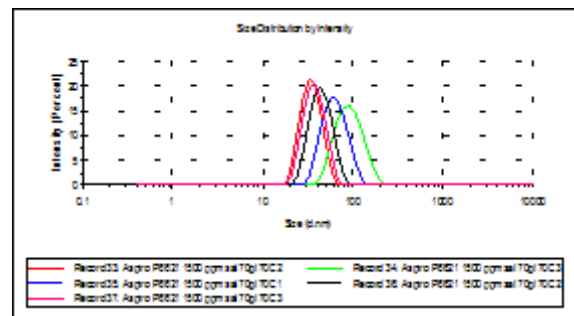


Figura 14: Distribución de tamaño en Intensidad a 70°C (descenso)

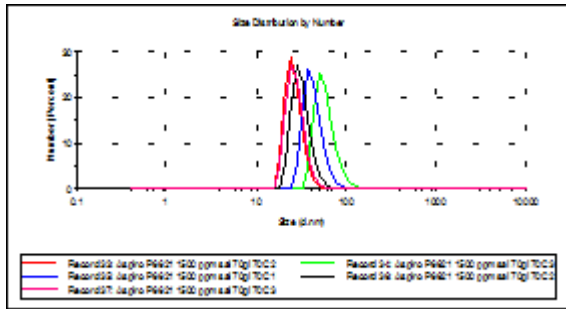


Figura 15: Distribución de tamaño en Número a 70°C (descenso)

Cuando la temperatura desciende a 55°C es notoria la distribución bimodal de la distribución de tamaño expresado en Intensidad, Figura 16. Cuando se superponen las distribuciones de ascenso y descenso a este nivel térmico, Figura 17, presentan una excelente concordancia. No sólo la conformación del polímero adquiere la misma distribución, sino que lo hace manteniendo el tamaño de los agregados en una forma que parecería ser reversible. Dado que la viscosidad no resulta el mismo valor, está claro que la propiedad reológica no solo depende del tamaño de los agregados, sino de la historia previa de deformación.

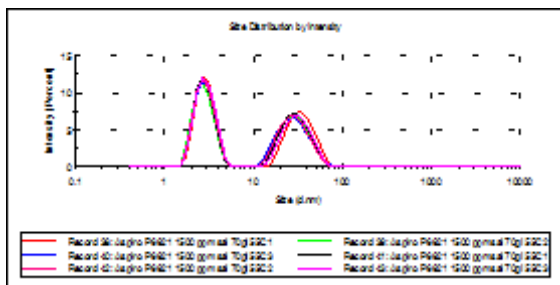


Figura 16: Distribución de tamaño en Intensidad a 55°C (descenso)

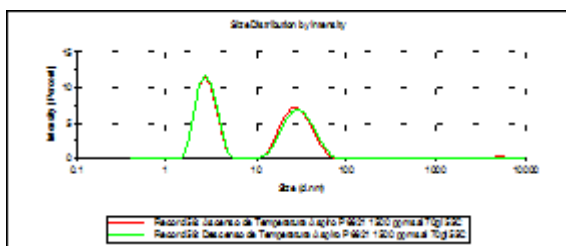


Figura 17: Distribución de tamaño en Intensidad a 55°C durante la secuencia de ascenso y descenso de temperatura

Tanto a 40°C como a 25°C, la distribución del polímero resulta polimodal, indicando nuevamente que la estructura se desordena, Figuras 18 y 20 respectivamente. La distribución en número indica que es monomodal, centrada en 1,6 nm nuevamente

coincidentes como en la secuencia de ascenso de temperatura.

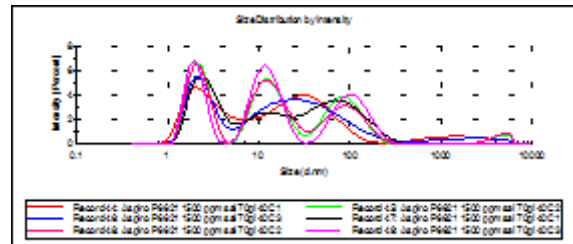


Figura 18: Distribución de tamaño en Intensidad a 40°C (descenso)

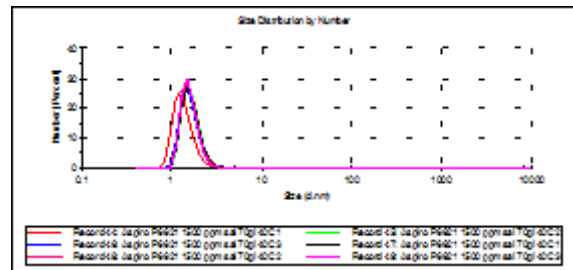


Figura 19: Distribución de tamaño en Número a 40°C (descenso)

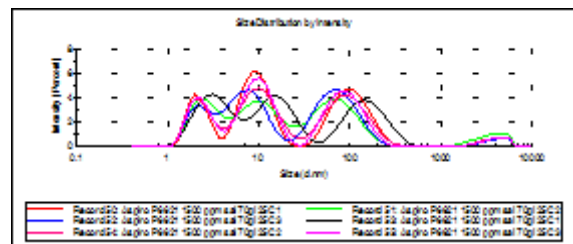


Figura 20: Distribución de tamaño en Intensidad a 25°C (descenso)

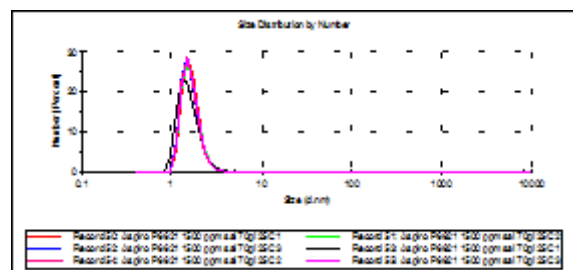


Figura 21: Distribución de tamaño en Número a 25°C (descenso)

Es importante notar que a pesar de la elevada concentración de iones bivalentes en la salmuera base, no presentó el fenómeno de floculación, indicando una importante resistencia a la degradación química por estos iones.

4. Conclusiones

A partir de los resultados encontrados en el escenario de concentración y salinidad ensayados, puede concluirse que este polímero asociativo tiene un comportamiento reológico dependiente de la deformación a la que se encuentre sometido y de la historia térmica.

Para la concentración ensayada presenta un incremento en la viscosidad conforme lo hace la temperatura, a diferencia de un polímero lineal.

Puede concluirse que el comportamiento hidrodinámico del polímero es prácticamente reversible con la temperatura, tal como lo demuestran los resultados de dispersión dinámica de luz. Estos resultados parecen indicar que en cuanto a tamaño se refiere el polímero no parece depender de la historia previa.

El comportamiento reológico puede ser ajustado con los mismos modelos para una misma temperatura, a la cual se arriba por secuencia de ascenso o descenso, pero los valores de viscosidad y por lo tanto los parámetros de ajuste difieren. La reología del polímero depende de la historia previa a la que fue sometido.

En el escenario de concentración, ambiente salino y altas temperaturas ensayadas, la inyección de este polímero debería explorarse en reservorios que presenten una distribución de tamaño de garganta muy superior a 5 micras, pudiendo producir daños por taponamiento por diámetros menores.

5. Referencias

Daí, S.; Tam, K.C.; Jenkins, R.D. (2001). *Microstructure of Dilute Telechelic Associative Polymer in Sodium Dodecyl Sulfate Solutions*, *Macromolecules*, 34, 4673-4675.

Espinoza, C. (2011). *Introducción a las Operaciones de Recuperación Mejorada de Petróleo*, Tesis de Grado Carrera Ingeniería Química-Universidad Nacional del Comahue.

Green, M.S.; Tobolsky, A.V. (1946). *A new approach to the theory of relaxing polymeric media*, *Journal of chemical physics*, 14, 80-92.

Levitt, D.B.; Pope, G.A. (2008). *Selection and Screening of Polymers in Enhanced Oil Recovery*, SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA.

Norma API RP 63 (1990). *Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations*.

Pellens, L. (2000). *State of art: Associating polymers*, p. 25

Rubinstein, M.; Dobrynin, A.V. (1999). *Associating leading to formation of reversible networks and gels*. *Current option in colloid and interface science*, 4, 83-87.

Tripathi, A.; Tam, K.C.; McKinley, G.H. (2005). *Rheology and dynamics of associative polymers in shear and extension: Theory and experiment*. HML Report Number 05-P-10.

Walker, D.; Britton, C.; Kim, D.H.; Dufour, S.; Weerasooriya, U.; Pope, G.A. (2012). *The impact of Microemulsion Viscosity on Oil Recovery*, Eighteenth SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA.

07TCQ. Funcionalización de partículas ferromagnéticas para su aplicación en la industria del petróleo

Functionalization of ferromagnetic particles for application in the oil industry

Laura Fernández, Stefanía Cuevas

Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400-Neuquén (8300)- Argentina

fernanlg@yahoo.com

Resumen

En la industria del petróleo existen permanentes desafíos asociados a incrementar la producción de petróleo. Las tecnologías a aplicar para cumplir con este objetivo dependen del tipo de yacimiento, convencional o no convencional, pero con tópicos en común tales como la determinación del crudo en el reservorio, la necesidad de trazadores oleofílicos y la eliminación de contaminantes del agua producida. Partículas magnéticas pueden ser funcionalizadas y ser aplicadas en diferentes tecnologías. En este trabajo se funcionalizan partículas magnéticas de óxido de hierro comerciales por silanización, promoviendo el enlace covalente de un grupo hidrofóbico y se aplican técnicas de caracterización (FTIR, TGA, ángulo de contacto, potencial Z, diámetro hidrodinámico) para demostrar el éxito de la modificación superficial.

En concordancia con las aplicaciones a corto plazo se sintetizan fluidos en base aceite donde se dispersan las partículas para analizar la existencia de respuesta magneto reológica. Se investiga la afinidad de las partículas hidrofóbicas con un crudo con ensayos de adsorción a partir de una emulsión crudo-agua.

Palabras clave: Fe_2O_3 , silanización, magnéticas, petróleo

Abstract

In the oil industry there are permanent challenges associated with increasing oil production. The technologies to be applied to meet this objective depend on the type of deposit, conventional or non-conventional, but with common topics such as the determination of crude oil in the reservoir, the need for oleophilic tracers and the elimination of pollutants from the water produced. Magnetic particles can be functionalized and applied in different technologies. In this work, commercial iron oxide magnetic particles are functionalized by silanization, promoting the covalent bonding of a hydrophobic group and characterization techniques are applied (FTIR, TGA, contact angle, Z potential, hydrodynamic diameter) to demonstrate the success of the surface modification.

In accordance with the short-term applications, oil-based fluids are synthesized, where the particles are dispersed to analyze the existence of magneto-rheological response. The affinity of the hydrophobic particles by a crude oil is investigated with adsorption tests from a emulsion oil-water.

Keywords: Fe_2O_3 , silylation, magnetic, oil

1. Introducción

Luego de haber alcanzado máximos históricos sobre principios de los años 2000's, la producción de hidrocarburos en Argentina se mantiene en continua declinación desde hace varios años, no pudiendo cubrir las necesidades actuales ni garantizar una respuesta a la mayor demanda futura. Los yacimientos se encuentran en una etapa declinante con secundarias maduras, permaneciendo un alto contenido de crudo en el reservorio.

Por lo tanto, es tiempo de nuevas tecnologías, las cuales dependen de las diferentes características de los reservorios, distinguiéndose los convencionales de los no convencionales. Se abre un importante panorama de oportunidades y desafíos, y deben investigarse metodologías para alcanzarlos.

En un futuro inmediato, el aumento en la recuperación de petróleo en los yacimientos convencionales maduros, los cuales son antiguos pero con acumulaciones observadas en sistemas de atrapamiento clásicos y rocas de buenas propiedades petrofísicas, depende del éxito que alcancen los incipientes proyectos de recuperación mejorada (Enhanced Oil Recovery-EOR).

Estos procesos consisten en la inyección de sustancias que originalmente no están presentes en el reservorio. Las principales compañías han puesto su mirada en la inyección de fluidos especiales tales como polímeros y sus variantes (geles obturantes, microgeles, Bright Water), álcalis, surfactantes o combinación de ellos, estrategia conocida como recuperación mejorada por la inyección de químicos (Chemical Enhanced Oil Recovery-CEOR).

La nanotecnología ha demostrado beneficios en los procesos CEOR, Fletcher *et al.* (2010). Diversos estudios han demostrado que el agregado de partículas inorgánicas en dimensiones nanométricas (generalmente óxidos metálicos, arcillas y carburos) pueden aumentar la recuperación de petróleo, a través de diferentes mecanismos, tales como mejorar las propiedades reológicas de soluciones poliméricas (Ogolo *et al.*, 2012, Claramonte L. y Fernández L., 2014; Fernández L. y Claramonte L., 2015, Fernández L. *et al.*, 2017); modificar tensiones interfaciales agua-petróleo en sistemas con surfactantes (Suleimanov *et al.*, 2011) o impactar en la mojabilidad de la roca del reservorio (Ogolo *et al.*, 2012; Miranda *et al.*, 2012; Mohsen *et al.*, 2014).

Sin embargo, los químicos inyectados en algún momento irrumpen en los pozos productores como agua producida y las plantas actuales no están preparadas para su tratamiento. Saebom *et al.* (2016) presentan un proceso de purificación del agua de

producción, por eliminación de poliácridamidas con partículas magnéticas funcionalizadas.

Por otro lado, la perforación de pozos horizontales requiere de tecnologías de fracturas múltiples en yacimientos no convencionales, Gomez *et al.* (2014), y la necesidad de nuevos trazadores específicos oleofílicos, que permitan evaluar la producción de crudo en cada fractura, Spencer *et al.* (2013). También existen desarrollos protegidos por patentes de nanopartículas paramagnéticas hidrofóbicas que son inyectadas junto a un surfactante en el agua en procesos de EOR para ser aplicados como trazadores de crudo durante la fractura.

Es nuestro interés contribuir al desarrollo de tecnologías alternativas en áreas de investigación permanente, tales como en la determinación del crudo residual en el reservorio, desarrollo de partículas hidrofóbicas trazadoras de crudo y desarrollo de tecnologías para purificar el agua de inyección y producción, utilizando como característica común la aplicación de partículas híbridas, constituidas por un centro magnético y funcionalizadas específicamente para cada aplicación tecnológica.

Este trabajo en particular centra su interés y plantea como objetivo la primera etapa de desarrollo, la obtención de partículas magnéticas funcionalizadas para otorgarles hidrofobicidad. Las partículas utilizadas, Magnavis 8 A red, se disponen a escala comercial. Se propone una reacción de silanización siguiendo la ruta acuosa de Yoshida *et al.* (2001), para el anclaje covalente de viniltrimetoxisilano, para que su sitio activo, el grupo vinilo, le brinde el carácter hidrofóbico. La existencia de cambios en las propiedades interfaciales luego de la modificación química, son analizadas con técnicas de caracterización tales como, ángulo de contacto (φ°), potencial Z (ζ), Espectrofotometría Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetría (TGA) y Distribución de Tamaño de diámetro hidrodinámico (DH) por dispersión dinámica de luz (DLS). Como propiedades funcionales de interés para las aplicaciones futuras específicas, se analizó la afinidad química entre las partículas magnéticas modificadas y un crudo de la región con ensayos de adsorción, a partir de una emulsión crudo-agua y la existencia de respuesta magnética en la síntesis de un fluido magneto reológico.

2. Materiales y métodos

Productos químicos: Se trabajó con partículas comerciales de óxido de hierro (Fe_2O_3) Magnavis 8 A red provistas por la firma Magnaflux. Según informa el proveedor en su data sheet son partículas

ferromagnéticas coloreadas, no fluorescentes y con diámetro promedio de 80 μm . Mesquida *et al.* (2014) informan que estas partículas presentan gran distribución de tamaño, en un rango entre 25 y 275 μm evaluada a través de imágenes SEM. Como agente precursor para la silanización se seleccionó el viniltrimetoxisilano (VTMS) con denominación comercial SILQUEST 172, provisto por la firma Resikem. Este silano se caracteriza por contener tres grupos metoxi y un grupo vinilo que le otorga hidrofobicidad, Figura 1.

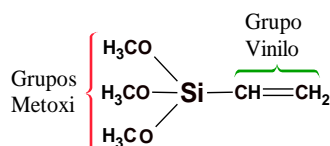


Figura 1: Estructura química de VTMS

Modificación Superficial de Partículas: Para la reacción de silanización se siguió la ruta de Yoshida *et al.* (2001), aplicado a superficies de óxidos, Figura 2. El sistema de reacción consistió en un reactor formado por un balón de vidrio de 500 mL sumergido en un baño de aceite y adaptado a un dispositivo de agitación y calentamiento controlado. Para el tratamiento de los vapores de la reacción, ya sean productos no deseados o solventes evaporados, se instaló una columna de condensación en la boca del balón. Una cierta carga de partículas fue introducida en una solución acuosa de VTMS (10 % v/v). La reacción procedió por un período de 8 horas a una temperatura constante próxima al punto de ebullición del líquido. La temperatura del condensador fue mantenida a 70 °C para reflujar los vapores del solvente al reactor y permitir la eliminación de metanol (punto de ebullición 65 °C) formado como producto durante la reacción de silanización. Las suspensiones de las partículas modificadas fueron luego lavadas por agitación durante un período de 3 horas con agua fresca, para remover las moléculas de silano adsorbidas que no reaccionaron. Luego de este período la suspensión se mantuvo sin agitación hasta observarse la sedimentación de las partículas. Esta etapa de lavado fue repetida tres veces. Finalmente, las partículas fueron secadas en superficie extendida a temperatura ambiente, molidas y almacenadas.

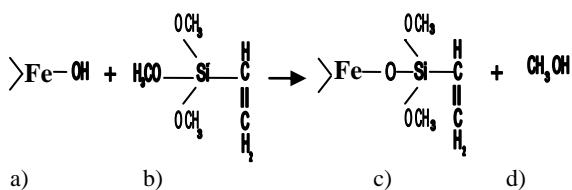


Figura 2: Reacción de silanización. a) Grupo OH unido a la superficie de la partícula, b) molécula de VTMS, c) superficie activada con grupo vinilo, d) Metanol

Dispositivos Experimentales y métodos de análisis en la caracterización de las partículas

Con el fin de estudiar de manera cualitativa si existe cambio en el comportamiento hidrofílico de la partícula luego de la modificación química, se estimaron ángulos de contacto aplicando el método de deposición de gota utilizando agua como fluido polar, una cámara digital y el software libre MBRuler.

Para la determinación de grupos funcionales y estructuras químicas en las partículas originales y las modificadas se utilizó un Espectrofotómetro FTIR Infralum modelo FT-08 (técnica de pastillas de KBr), midiendo en el rango de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

El rendimiento del injerto de VTMS en la superficie de las partículas fue cuantificado por análisis de termogravimetría TGA con una termobalanza SDT Q600 TA conectada a un ordenador a través de una interfase Analysis TA Instrument. Cada muestra (12 mg) fue calentada en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad constante de 10°C/min hasta 800 °C ya que ha sido demostrado que es una temperatura suficientemente alta para eliminar todos los organosilanos enlazados a la superficie, Zubakova *et al.* (1987).

Mediciones de potencial zeta fueron realizadas con un equipo NanoZetaSizer de Malvern Instrument. Este dispositivo determina la movilidad electroforética de las partículas en movimiento debido a un campo eléctrico de alta frecuencia. Para ello analiza el corrimiento Doppler de la luz láser dispersada por las partículas. La movilidad se relaciona con el potencial Zeta mediante la ecuación de Smoluchowsky. Para estos estudios, tanto las partículas originales como las modificadas fueron suspendidas en agua destilada. Debido a la hidrofobicidad de las partículas silanizadas, se adicionó un surfactante no iónico, Biosoft 12LA (1 %), para permitir su suspensión y no modificar su potencial Zeta. Para mantener las mismas condiciones experimentales, las partículas originales también fueron suspendidas en presencia del surfactante con la aplicación de ultrasonido en un equipo MS1 Minishaker IKA.

Mediciones del diámetro hidrodinámico (DH) de las suspensiones en agua y surfactante fueron llevadas a cabo usando Dispersión dinámica de luz (DSL) con un equipo NanoZetaSizer de Malvern Instrument con ángulo de detección de 173°. El sistema permite mediciones en función de la temperatura con un rango entre 5 y 80°C. La técnica de DSL utilizada en este trabajo para estimar el diámetro hidrodinámico

de las partículas requiere que la dispersión sea estable. El estudio se realizó a 25 °C.

Estudios de Adsorción: Para analizar la afinidad de las partículas silanizadas con los hidrocarburos se realizó un ensayo de adsorción sólido-líquido en modo batch. Se estableció un tiempo de contacto de 1 hora a temperatura ambiente y con agitación permanente para garantizar que las partículas permanecieran en suspensión. El líquido consistió en emulsiones hidrocarburo-agua con concentraciones iniciales de 406 y 235 ppm de hidrocarburo (petróleo regional de 35 API) y se utilizó un dosaje de partículas de 0,635 g/L. Luego del tiempo de contacto establecido, las partículas se separaron y se midió la concentración de hidrocarburo en el sobrenadante (C, ppm) y por balance de masa se evaluó la cantidad adsorbida. Para la determinación del hidrocarburo contenido en la emulsión inicial (Co, ppm) y en el sobrenadante (C, ppm), se empleó un método fotométrico extraído de la Norma API RP 45. Para la extracción líquido-líquido se seleccionó cloroformo como solvente extractor, y las absorbancias (A) fueron leídas en un espectrofotómetro UV-visible Nanocolor de Macherey Nagel a $\lambda = 400$ nm. Previo a las determinaciones se midió la curva de calibración para el crudo y el fluido extractor seleccionados (C (ppm)= 188 A).

Estudios de Respuesta magneto reológica: Las partículas originales y las modificadas fueron suspendidas en un fluido portador para analizar la existencia de respuesta magneto reológica. Se seleccionó el aceite Dow Corning 200 como fluido portador, cuya viscosidad dinámica y densidad a 25,2°C son 215mPa.s y 1075 kg/m³. El fluido consiste en 10 g de portador, al cual se le adicionaron partículas para alcanzar un dosaje de 30 g/L y 0,098 g de ácido oleico (Parafarm) como surfactante.

Para el análisis de respuesta magneto reológica de los fluidos se utilizó un reómetro Anton Paar MC302, con cámara de termostatación MODELO: P-PTD200/56, geometría PP20/MRT/TI (plato-plato) acoplado a una celda magnetoreológica MRD 70/1T MAGNETORHEOLOGICAL DEVICE EXTENDED, con aplicación de campo vertical al sistema de platos hasta 1 Tesla y control de temperatura: 20 a 70°C. El estudio se realizó a 25 °C.

3. Resultados y Discusión

Finalizada la etapa de reacción química, para analizar la existencia de cambios superficiales en las partículas, el primer ensayo realizado por su

sencillez, fue la determinación de su hidrofobicidad por el ángulo de contacto (ϕ °).

Las medidas de ángulo de contacto (ϕ °) sobre una superficie porosa están relacionadas con la afinidad del material al líquido y con la capacidad de absorción del material para ese líquido. Las partículas originales (PM) y silanizadas (PMS) se dispusieron sobre portaobjetos de vidrio y el líquido polar utilizado para el ensayo fue agua destilada. Las partículas PM presentan un alto carácter hidrofílico ya que el ángulo resultó tan bajo para el solvente polar empleado, que no pudo ser medido ($\phi \approx 0$ °). El proceso de silanización cambia totalmente las características interfasiales de las partículas, produciendo un aumento significativo del ángulo de contacto ($\phi \approx 135$ °), Figura 3. Este comportamiento se explica por el enmascaramiento de los hidroxilos superficiales de los minerales con el reactivo VTMS, el cual expone su grupo vinilo no polar y los grupos metilos que no se encuentren comprometidos en una red silánica, otorgándole un fuerte carácter hidrofóbico.

Este comportamiento sugiere que en fase acuosa, ocurre la hidrólisis y posterior condensación de los grupos metoxi del silano en el seno de la fase, conduciendo a la formación de redes de polisilano antes de depositarse sobre la superficie de la partícula. De esta forma, se genera un impedimento estérico que impide a nuevos grupos silánicos acercarse a la superficie y reaccionar con los hidroxilos superficiales, resultando en un proceso de silanización menos denso y uniforme cuando se lo compara con la reacción de silanización en fase anhidra.

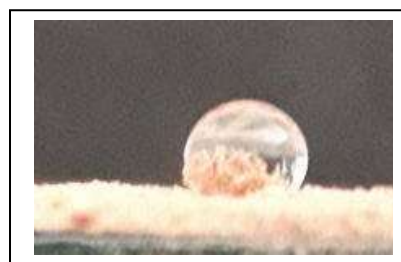


Figura 3: gota de agua destilada depositada sobre las partículas modificadas (PMS) para evaluar el ángulo de contacto

Los espectros FTIR presentados en la Figura 4 confirman la presencia de los grupos funcionales del VTMS sobre la superficie de las partículas (PM). Los picos principales asociados a las partículas de Fe₂O₃ son observados en la región de 400-800 cm⁻¹. Las bandas de baja frecuencia en la región 571 y 442 cm⁻¹ son asociados al grupo funcional Fe-O, para las partículas originales (PM) y las modificadas (PMS). Luego de la modificación química, en la región de 4000 a 3000 cm⁻¹ (ampliada en la sección

superior de la Figura 4) una serie de cuatro picos que aparecen en 3059, 3020, 2986 y 2959 cm^{-1} , representan el estiramiento resultante de los enlaces C-H de los grupos vinilo y metilos del VTMS. La presencia de señales en 1616, 1412, 1005 y 1280 cm^{-1} características del enlace C=C, en 698 cm^{-1} asociada al enlace Si=O y en 767 cm^{-1} atribuido al enlace Si-O demuestran la presencia del vinilsilano sobre la superficie de las partículas.

El ensayo de TGA permite cuantificar el recubrimiento de silano sobre la superficie de las partículas. La Figura 5 presenta los resultados de masas remanentes en cada nivel térmico del estudio, para el rango 50-800°C. Mientras que las partículas originales no sufren una variación apreciable en su peso, las modificadas pierden un 7,51 % en el rango térmico analizado. Puede observarse una pérdida de peso de 1,84 % en el rango 170-450 °C atribuida a materia orgánica adsorbida físicamente y una importante pérdida, 5,67 % en el rango 450-800 °C, atribuida a material enlazado covalentemente.

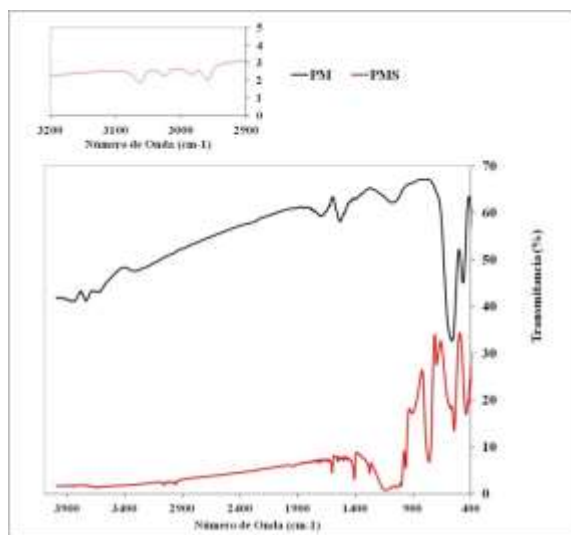


Figura 4: Espectros infrarrojo del óxido original (PM) y el modificado (PMS)

Considerando que las partículas originales no sufren pérdida de peso en el rango estudiado, toda la variación (7,51 %) se atribuye a la presencia del silano adsorbido físicamente y anclado covalentemente.

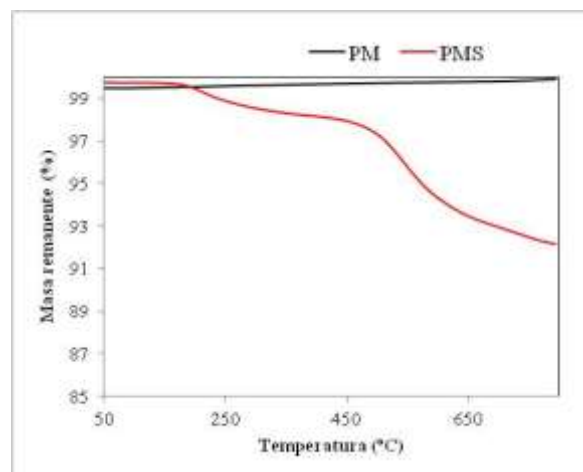


Figura 5: Termogravimetría del óxido original (PM) y el modificado (PMS)

Los grupos hidroxilos sobre la superficie de óxidos anfóteros pueden protonarse o desprotonarse dependiendo del pH del medio de dispersión. El valor del potencial zeta da idea de la cantidad de hidroxilos disponibles en la superficie.

Las partículas originales y silanizadas se suspendieron en agua destilada aditivada con el surfactante no iónico Biosoft 12 LA. El pH sin control resultó de 7 para ambas muestras. A 25°C y pH 7 el potencial Zeta para la muestra PM resultó igual a $-67,9 \pm 17,3$ mV, indicando que la superficie de la partícula está desprotonada.

Las partículas silanizadas muestran cambios en los valores del potencial zeta medidos con respecto a las originales. El potencial disminuye a $-18,7 \pm 6,0$ mV, ya que el VTMS produce un apantallamiento de los hidroxilos disponibles en la superficie. Este estudio debe realizarse para diferentes pH para analizar el efecto sobre el potencial Zeta de los nuevos grupos que aporta el silano (-OH y -OCH₃).

Las partículas de óxido de hierro originales (PM) dispersas en Biosofot 12 LA presentan una amplia distribución de tamaño de diámetros hidrodinámicos (DH) cuando los resultados se expresan en intensidad, correspondiendo a una distribución monomodal centrada en $603,8 \pm 417,3$ nm. La distribución mantiene una única moda pero más estrecha y desplazada a $164,8 \pm 86,4$ nm cuando se expresa en número, Figura 6. El sistema resulta estable y dicha estabilidad puede atribuirse a repulsiones electroestáticas, ya que el potencial zeta indica que las partículas están cargadas negativamente.

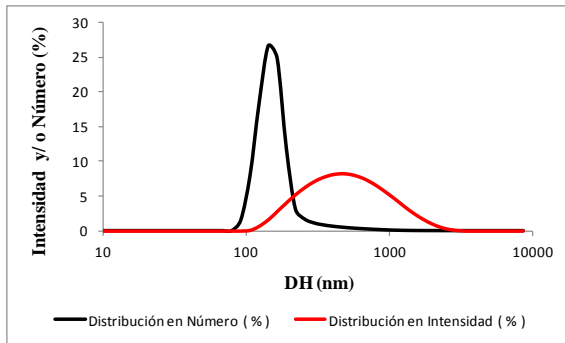


Figura 6: Distribución de tamaño de partículas PM en agua destilada con Biosoft 12LA

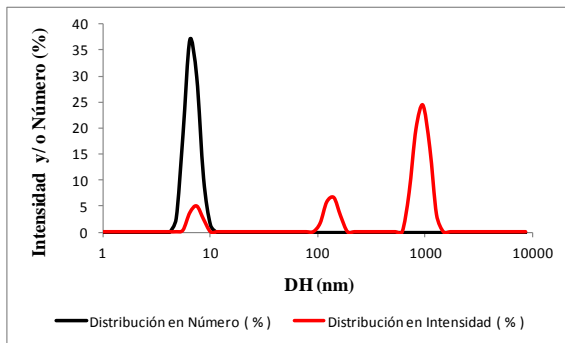


Figura 7: Distribución de tamaño de partículas PMS en agua con Biosoft 12LA

Para las partículas silanizadas (PMS) la distribución de tamaño de diámetros hidrodinámicos (DH) expresados en intensidad resulta polimodal, centradas en $942,7 \pm 144,7$ nm, $135,8 \pm 17,1$ nm y $7,5 \pm 0,8$ nm. Por otro lado, la distribución de tamaño expresada en número resulta monomodal, centrada en $6,9 \pm 1,0$ nm, indicando que en suspensión existen muy pocas partículas de mayor diámetro, Figura 7. El sistema no resulta estable, y las partículas sedimentan rápidamente. La silanización disminuye la carga negativa superficial de las partículas predominando la atracción magnética, dando lugar a la formación de agregados que promueven su sedimentación.

Además de otorgarles hidrofobicidad a las partículas, es muy importante analizar su respuesta a campos magnéticos, de manera de establecer en los trabajos futuros de corto plazo una estrategia para su monitoreo, la cual podría basarse en susceptibilidad magnética. Los materiales magneto reológicos (MM), son materiales que responden a la aplicación de un campo magnético con un cambio en su comportamiento reológico y están formados por partículas magnetizables finamente divididas y suspendidas en un líquido portador, tal como aceite mineral, keroseno, etc. o en un sólido portador con elasticidad suficiente para permitir la orientación de

los dipolos ante el campo magnético externo. Con este propósito se sintetizaron dos fluidos, utilizando el aceite Dow Corning 200 como fluido portador, partículas originales (PM) y silanizadas (PMS) en cantidad suficiente para alcanzar 30 g/L y ácido oleico como surfactante. Los fluidos serán denotados como MMPM y MMPMS para las partículas originales y modificadas respectivamente.

La Figura 8 presenta los resultados del comportamiento reológico del fluido portador y los fluidos con partículas suspendidas ante la ausencia y presencia de campos magnéticos, los que se originan cuando se aplican intensidades de corriente de 2 A y 1 A en la celda MRD 70/1T del reómetro MC302 Anton Paar. Los ensayos se realizaron a 25 °C en un rango de tasas de corte de $0,01$ a 10 s^{-1} , con muestras independientes en cada medición, comenzando con un campo generado por 2 A, luego por 1 A y finalmente desmagnetizando el equipo, ensayo identificado como sin campo.

Puede notarse que el fluido portador muestra un comportamiento Newtoniano ($\mu = 1,3 \text{ P}$) y no presenta cambios reológicos con la aplicación de campo magnético. Para las condiciones estudiadas, la Figura 8 demuestra que el fluido MMPMS en ausencia del campo aplicado presenta un comportamiento Newtoniano.

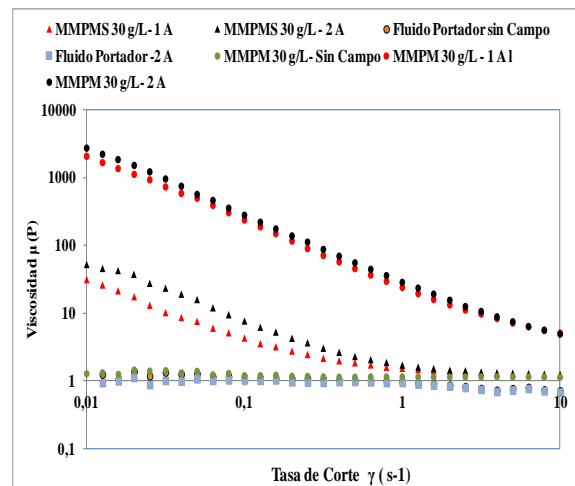


Figura 8: Comportamiento reológico del fluido portador y los fluidos MMPM y MMPMS

La Figura 8 demuestra que ambos fluidos, el MMPM y el MMPMS se comportan como materiales magneto reológicos, debido a las variaciones en las viscosidades para tasas de corte especificadas. La respuesta producida en los materiales magneto reológicos, es el resultado de la polarización inducida en las partículas suspendidas

mediante la aplicación de un campo externo. La interacción entre los dipolos inducidos resultantes, obliga a las partículas a formar estructuras en forma de columna, paralelas al campo aplicado. Este tipo de estructuras forman una estructura similar a una cadena, la cual restringe el movimiento del fluido dando lugar a un incremento en las características viscosas de la suspensión, Figura 9. La energía mecánica necesaria para producir estas estructuras tipo cadena se incrementa conforme se aumenta el campo aplicado, produciéndose un esfuerzo dependiente del campo.

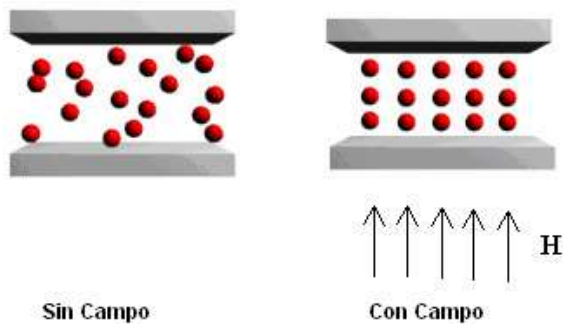


Figura 9: Disposición de las partículas suspendidas sin y con la aplicación de un campo magnético

La Figura 10 es una imagen de la muestra del fluido MMPM dispuesto en la celda del reómetro luego de haber sido sometida al ensayo de rotación con la aplicación de 2 A para generar el campo magnético. Puede observarse claramente en la ampliación de la celda (Figura 10 A) que las partículas PM se disponen en forma columnar, tal como lo sugiere el esquema de la Figura 9.



Figura 10: Disposición de las partículas PM luego de la medición de la reología del MMPM con la aplicación de un campo magnético (2A)



Figura 10 a: Imagen ampliada de las partículas PM en el fluido MMPM

La viscosidad aumenta con la magnitud del campo aplicado, para ambos fluidos. Las partículas originales presentan un notable aumento de viscosidad con referencia al fluido portador y un comportamiento pseudoplástico en todo el rango de tasas de corte analizado. Para la menor tasa de corte, $0,01 \text{ s}^{-1}$, la viscosidad resulta 2070 P y 2730 P para el campo generado por la corriente de 1 A y 2 A respectivamente. Cuando la tasa de deformación supera el valor de $2,5 \text{ s}^{-1}$, la viscosidad se independiza del campo, manteniendo el comportamiento pseudoplástico, alcanzado 4,9 P para 10 s^{-1} .

Por otra parte, el fluido MMPMS presenta una respuesta menos marcada en la viscosidad y un comportamiento reológico diferente con referencia al MMPM. Su comportamiento es pseudoplástico hasta una tasa de $1,7 \text{ s}^{-1}$, a partir de la cual se convierte en Newtoniano e independiente del campo

aplicado. Para la menor tasa de corte, $0,01 \text{ s}^{-1}$, la viscosidad resulta 52 P y 31 P para el campo generado por la corriente de 2 A y 1 A respectivamente. Para 10 s^{-1} la viscosidad es la misma que el fluido portador, indicando que la deformación ha roto el arreglo de las partículas dispuestas en columna y el campo magnético deja de afectar la estructura del fluido.

Por lo tanto, el comportamiento magneto reológico del fluido depende fuertemente de las propiedades interfaciales de la partícula con la que se ha conformado, ya que manteniendo el fluido portador y la concentración de las partículas los resultados difieren en forma pronunciada.

Finalmente, cualquiera sea la aplicación de las partículas modificadas en las cuales estamos interesados, la característica común es la existencia de su afinidad por crudos y su actividad interfacial crudo-agua. Esta afinidad fue cuantificada por la adsorción de un crudo regional emulsionado en agua dulce.

Durante el primer ensayo de adsorción, pudo observarse cierta dificultad en mantener en suspensión a las partículas PMS debido a su carácter hidrofóbico y su propiedad magnética. Como consecuencia las partículas se agregaban, disminuyendo en forma pronunciada el área interfacial para producir la adsorción del crudo emulsionado en la fase acuosa. Luego de 1 hora de tiempo de contacto, la concentración de hidrocarburos en la fase acuosa disminuyó de 403 a 145 ppm, resultando en una capacidad de adsorción de 406 mg de crudo/g sólido. Para la etapa de separación sólido-líquido, la sedimentación fue suficiente para separar las partículas.

Un segundo ensayo fue realizado humectando las partículas con etanol previo a su suspensión en la fase acuosa, para mejorar su dispersión. Las partículas se mantuvieron sin agregación y la concentración de hidrocarburos disminuyó de 235 a 3 ppm, resultando en una capacidad de adsorción de 364 mg de crudo/g sólido. Pudo observarse que las partículas no se agregaron, pero fue requerido un proceso de filtración y/o aplicación de campo magnético para separarlas de la fase acuosa.

Las elevadas capacidades de adsorción por unidad de masa de sólido demuestran la afinidad de las partículas por el crudo.

4. Conclusiones

Partículas hidrofílicas comerciales de óxido de hierro fueron modificadas con éxito para otorgarles carácter fuertemente hidrofóbico a través de una reacción de silanización. Las técnicas de caracterización estructural confirman el enlace covalente del silano, que le confiere diferencias notables en carga eléctrica superficial, afinidad por

los hidrocarburos y susceptibilidad magnética con referencia a las partículas originales.

La técnica puede ser extrapolada a partículas magnéticas de diferente tamaño para generar una familia de partículas de tamaño micrométrico y nanométrico para las aplicaciones de interés en la industria del petróleo, en cuanto a la creación de partículas inteligentes como trazadores oleofílicos, nuevas tecnología para determinar el petróleo residual en el reservorio y remoción de hidrocarburos emulsionados en agua.

5. Referencias

Claramonte Lucas y Fernández Laura (2014) *Modificación de nanopartículas de circona y síntesis de nanofluidos para su potencial aplicación en la recuperación mejorada de petróleo*, Tesis de Grado, Carrera Ingeniería Química Universidad Nacional del Comahue

Fernández, L.; Claramonte, L. (2015) *Comportamiento reológico de nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo*, Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas CLICAP 2015- San Rafael, Mendoza- Argentina

Fernández Laura, González Esteban, Tealdi María, Choque Jessica, Pizarro Agustín (2017), *Estudio de inyectividad de un nanofluido para su aplicación en un proceso de recuperación mejorada de petróleo (CEOR)*, CAIQ2017 - IX Congreso Argentino de Ingeniería Química, Bahía Blanca, Buenos Aires- Argentina, 6 al 9 de Agosto. Resumen: Pág: 69, ISSN: 1850-3500. Trabajo completo, Pág 1-6, ISSN:1850-3519.

Fletcher A.J.P, SPE, Parr Systems Pty. Ltd and Davies J.P, University of Bristol- (2010) *How EOR can be transformed by nanotechnology*- SPE 129531

Gomez, E., Procak, C., Camusso, A., Nuñez, Y., Browne, T., de la Fuente, M.V. y Somaruga, C. (2014), *Tracers for Monitoring Multiple Hydraulic Fracturing in Argentina*. Tracers and Tracing Methods (Tracer 7), Marruecos, 13-15 de Octubre.

Mesquida C., Soria C., Soldati A, Ramos de Debiaggi, S., (2014), *Caracterización Magnetoreológica de coloides con base aceite, con partículas magnéticas de Fe y Ni*. 99^a Reunión Nacional de la Asociación Física argentina 22 al 25 de septiembre Tandil, Buenos Aires.

Miranda C. R., de Lara L. S. and Tonetto B. C. (2012), *Stability and Mobility of Functionalized Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery Applications*. SPE 157033, presented at the SPE International Oilfield Nanotechnology Conference held in Noordwijk, The Netherlands.

Mohsen Seid Mohammadi, Jamshid Moghadasi, and Saeed Naseri.(2014), *An Experimental Investigation of Wettability Alteration in Carbonate Reservoir Using γ -Al₂O₃ Nanoparticles*. Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 3, No. 2, pp. 18-26.

Ogolo N. A., Olafuyi O.A. and Onyekonwu M. O.(2012), *Enhanced Oil Recovery using Nanoparticles*, SPE 160847, presented at the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition held in Al-Khobar, Saudi Arabia.

Saebom Ko, Hyunjae Lee and Chun Huh, (2016). *Efficient removal of EOR Polymer from produced water using magnetic nanoparticles and regeneration/re-use of spent particles*. University of Texas at Austin- SPE- 179576-MS.

Spencer J., Bucior D., Tracerco Technologies, Catlett R., Lolon E., Marathon Oil company (2013) *Evaluation of horizontal wells in the Eagle Ford using oil-based chemical tracer technology to optimize stimulation design*. SPE 163846.

Suleimanov B.A., Ismailov F.S., Veliyev E.F.(2011), *Nanofluid for enhanced oil recovery*. Journal of Petroleum Science and Engineering 78, 431–437.

Yoshida Wayne, Castro Robert P., Jou Jeng-Dung, and Cohen Yoram (2001). *Multilayer Alkoxysilane of oxide surfaces*, Langmuir 17 5882-5888.

Zubakova L.B, Borisova V.N, Koroleva S.K, Davydox V.Y, Filatova G.N. (1987). Zh Pri Khim. 60, 1491.

09TCQ. Estudio Preliminar para el Control Estadístico de Procesos, en la Fabricación de Sellos Hidráulicos Preliminary Study for Statistical Process Control on Hydraulic Seals Manufacturing.

José Demalde¹, David Palumbo¹, Silvia Simón¹, Mercedes Carnero¹.

1. Grupo de Optimización – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Río Cuarto. Campus Universitario. 5800 Río Cuarto. Email {jdemalde, dpalumbo, ssimon, mcarnero}@ing.unrc.edu.ar}

Resumen

En el presente trabajo se implementa una metodología de control estadístico de procesos, en una planta industrial de la región cuya actividad principal es la fabricación de sellos hidráulicos mediante la inyección de plásticos. Se realizan actividades que comprenden en primer término la descripción del proceso de inyección de plásticos y posteriormente la implementación de herramientas comunes en el Control Estadístico de Procesos a la salida del proceso de inyección propiamente dicho. Se logró la implementación de Cartas de Control sobre tres variables involucradas directamente con la calidad del producto fabricado, así como la determinación de los Índices de capacidad que permiten evaluar el Estado del Proceso.

Palabras clave: Control estadístico de procesos, Cartas de Control

Abstract

In this work a methodology of statistical process control is implemented, on an industrial plant of the region whose main activity is the manufacture of hydraulic seals through the injection of plastics. A description of the plastic injection process is included and, then the implementation of common tools of the Statistical Process Control at the output of the actual injection process. The implementation of Control Charts was achieved on three variables directly involved with the quality of the manufactured product, as well as determination of capacity indices that allow the evaluation of the Process State.

Keywords: Statistical Process Control, Control Charts

1. Introducción

La utilización de sellos hidráulicos en la industria es de gran importancia no solamente porque son elementos comunes en innumerable cantidad de dispositivos presentes en una planta sino porque muchas veces, de su buen funcionamiento depende la operación segura de sectores de una planta industrial.

Los sellos son piezas complejas, que requieren matricería milimétrica de precisión. Por esta razón, su proceso de fabricación debe respetar normas y procedimientos cada vez más exigentes cuando se pretende proveer a un mercado nacional e internacional. Esta imposición de cumplir con especificaciones sobre el producto conlleva la necesidad de poner la atención en el proceso de fabricación y su control. Una herramienta que puede ser utilizada para facilitar el análisis para la mejora

de los procesos es el Control Estadístico de Procesos (CEP).

El CEP comprende un conjunto de herramientas y procedimientos estadísticos que permiten realizar la medición y el análisis de la variabilidad de un proceso. El objetivo de su implementación en la industria es mejorar la productividad, aumentar la estabilidad en el mercado y satisfacer a los clientes con un menor costo de producción (Hernández Pedrera, 2016).

La variabilidad es un fenómeno común en los procesos, aún en aquellos que están bajo control. Las causas de variación se clasifican en dos grandes grupos. El primero comprende las denominadas Causas Especiales, las cuales son ocasionadas por motivos claramente identificables y tienen un fuerte efecto sobre la variabilidad del producto. Una vez identificadas, éstas pueden ser eliminadas. El segundo grupo reúne las llamadas Causas Comunes, son aquellas que tienen poco efecto en la

variabilidad del proceso, no pueden ser eliminadas y, en ausencia de causas especiales que afecten al proceso, siguen una distribución normal. Si al estudiar un grupo de datos, se encuentra que no existen causas especiales, entonces se dice que el proceso está bajo control estadístico. Esto significa que es posible pronosticar o predecir, con un alto grado de certeza, su comportamiento a lo largo del tiempo. (Arvelo, 2016)

Una de las herramientas más importantes del CEP son las Cartas de Control, que se especializan en estudiar la variabilidad a través del tiempo, lo cual es clave para mejorar los procesos. Existen varios tipos de Cartas de Control específicas para cada tipo de proceso. El nombre de una carta de control se debe al correspondiente estadístico que se representa en la carta. Las más utilizadas por la industria para mejorar la calidad y productividad son las denominadas cartas de medias y rangos (Cartas XR) (Peñaabena-Niebles, 2014).

Los elementos principales en las Cartas de Control son los Límites de Control (*LC*) que representan la variación permitida para cubrir cierto porcentaje de la variación natural del proceso. Se entiende que la variabilidad natural es la que se encuentra dentro de los límites naturales del proceso que comprenden el 99.73 % de la distribución de probabilidades.

Una de las posibles medidas para cuantificar si el proceso se encuentra bajo control estadístico es el que utiliza el índice de inestabilidad S_i que proporciona una medición del grado de inestabilidad del proceso.

Un proceso bajo control indica que está operando dentro de su variabilidad natural, sin embargo, es posible que el proceso no tenga capacidad para cumplir con ciertas especificaciones.

Por lo tanto, además de asegurar la estabilidad del proceso es necesario determinar su capacidad, que se refiere a la aptitud de un proceso para cumplir debidamente las especificaciones de diseño de un producto o servicio dado. Las especificaciones de diseño se expresan a menudo como un valor nominal, u objetivo, y como una tolerancia, o margen aceptable por encima o por debajo del valor nominal.

Para evaluar la capacidad existen los índices de capacidad, los cuales proporcionan una medida de la diferencia entre los límites de especificación y las tolerancias naturales.

La aplicación de CEP requiere cambios organizativos y de comportamiento. El diálogo y la integración entre la gerencia y los operadores es importante para intercambiar información y aprender sobre el uso exitoso de las Cartas de Control (Toledo, 2017).

El objetivo del presente trabajo es implementar un CEP que permita conocer el estado e identificar problemas y oportunidad de mejora, en el proceso de producción de sellos hidráulicos en la empresa LH Plast S.R.L. En este sentido se propone realizar las cartas de control XR y la determinación de índices de desempeño para las dimensiones características en una de las líneas de sellos hidráulicos tipo Polipack.

2. Proceso de Fabricación de sellos hidráulicos

Los sellos hidráulicos que produce la empresa se realizan mediante un procedimiento de moldeo por inyección. El moldeo por inyección es un proceso semicontinuo que consiste básicamente en inyectar un polímero en estado fundido en un molde a presión y frío, el polímero solidifica dentro del molde, este se abre y se obtiene la pieza final que necesita generalmente de un mínimo de acabado.

En el proceso intervienen muchas variables de forma intrínseca que afectan al producto final, tales como el tipo de polímero que ingresa al sistema de inyección, la temperatura de inyección y la aptitud del operario.

La inyección, es un proceso que se emplea comúnmente, para producir piezas a partir de diferentes polímeros con diversas formas. Una de las ventajas de la inyección es que la materia prima se puede transformar en un producto acabado en un solo paso. Además, con la inyección, se pueden obtener piezas de peso variado y con geometrías complicadas.

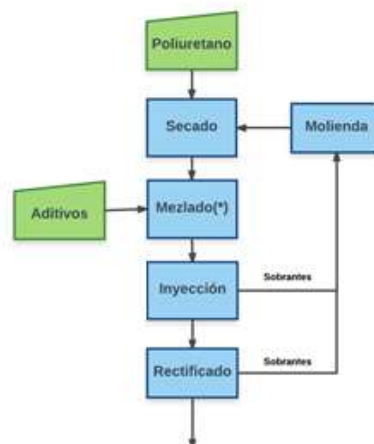


Figura 1: Proceso de Inyección

En la Figura 1, se muestra el esquema del proceso de fabricación de los sellos hidráulicos. Como puede apreciarse, además del proceso de inyección, participan otros procedimientos que intervienen en la producción y afectan al acabado final de la pieza. A continuación se describen de manera resumida cada uno de ellos.

Secado: El poliuretano se mantiene a una temperatura de 50 °C aproximadamente hasta su uso, para evitar que absorba humedad.

Molienda: Los sobrantes de los Procesos de Inyección y Rectificado son triturados para su reciclado.

Mezclado: Se mezcla un 70% material virgen y un 30% reciclado con aditivos correspondientes

Inyección: Proceso de inyección del poliuretano propiamente dicho.

Rectificado: Las piezas son sometidas a la acción de un torno para rectificar sus dimensiones.

3. Control Estadístico de Procesos aplicado a la fabricación de sellos

Un problema común a muchas industrias pequeñas de la región es la falta de implementación de sistemas de registros y de técnicas específicas del CEP. La empresa donde se llevó a cabo este trabajo no es ajena a esta problemática.

En el proceso de producción se identifica como etapa crítica el moldeado por inyección. De acuerdo a esto se decidió investigar y relevar ciertas características de calidad de los sellos hidráulicos a la salida de este proceso.

Las características que se determinaron como relevantes para el estudio de calidad fueron los diámetros interno y externo de los sellos y el peso de los mismos. Las dimensiones de los diámetros es un requerimiento de mercado y por lo tanto es naturalmente una variable a controlar. Por otra parte, el peso guarda relación directa con la inclusión de aire en las piezas, que constituye uno de los principales problemas en el proceso de inyección.

En esta etapa inicial de elaboración de los diagramas de control se seleccionó un tipo de producto particular que se corresponde con aquel que tiene mayor demanda en el mercado.

El sistema de fabricación es por lotes y la producción anual para un determinado tipo de pieza se obtiene en una semana.

A continuación se describe la metodología general aplicada para la construcción de las cartas de control e índices de capacidad.

Cartas de Control XR

Dado que la variable de control elegida es una variable de tipo continua, las clases de cartas de control más representativas para el proceso son la Carta de Medias y la Carta de Rangos, conocidas como Cartas XR.

Para la Carta X, se procede a la medición de la característica de calidad y se toma el valor medio de cada subgrupo.

$$\bar{X}_j = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (1)$$

Donde n corresponde al tamaño del j -ésimo grupo

Luego se determina la línea central como el promedio de las medias entre grupos:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{j=1}^m \bar{X}_j}{m} \quad (2)$$

Siendo m el número total de grupos analizados

Una convención aceptada es que los límites de control se establecen en \pm tres desvíos estándar, σ , de la media poblacional μ . Sin embargo, los parámetros poblacionales no son en general conocidos y deben ser estimados a partir de los valores muestrales.

Los límites de control se calculan de acuerdo a las siguientes expresiones:

Límite de control superior:

$$LCS_x = \bar{\bar{X}} + A_2 \bar{R} \quad (3)$$

Límite de control Inferior:

$$LCI_x = \bar{\bar{X}} - A_2 \bar{R} \quad (4)$$

Donde A_2 es una constante que depende de la distribución subyacente de la población y del tamaño n de la muestra y \bar{R} representa el rango promedio de la m muestras.

Para la Carta R se procede de manera similar. Para cada subgrupo se determina el rango correspondiente como la diferencia entre el máximo y el mínimo valor observado.

$$R_j = \max(X_i^j) - \min(X_i^j) \quad (5)$$

Luego se determina la línea central, es el promedio de los rangos

$$\bar{R} = \frac{\sum_{j=1}^n R_j}{n} \quad (6)$$

Se determinan los límites de control

Límite de control superior

$$LCS_R = D_4 \bar{R} \quad (7)$$

Límite de control Inferior

$$LCI_R = D_3 \bar{R} \quad (8)$$

Donde D_3 y D_4 son constantes que dependen de distribución de la población y del tamaño muestral.

En la bibliografía pueden encontrarse los valores para las constantes utilizadas en la construcción de los límites de control cuando las muestras provienen de una distribución normal. Estos valores recomendados aún pueden ser utilizados si la característica de calidad no presenta desviaciones extremas de normalidad, (Montgomery, 1994).

La información contenida en las cartas de control permite evaluar el índice de inestabilidad, (S_i), que proporciona una medida de cuan inestable es el proceso. Para esto se procede a contar la cantidad de puntos que se encuentran fuera de control, o que indican patrones especiales no aleatorios, denominados puntos especiales

$$S_i = \frac{\text{Puntos Especiales}}{\text{Punto Totales}} \cdot 100 \quad (9)$$

Un valor del índice entre 0 y 2 % corresponde a un proceso con una buena estabilidad, de 2 a 5 % regular, de 5 a 10 % moderadamente estable y mayor al 10 % un proceso muy inestable (Gutiérrez Pulido *et al.*, 2009)

Índices de Capacidad

Uno de los aspectos asociados a la calidad de un producto viene dado como un par de especificaciones de diseño que comprenden un valor nominal, u objetivo, y una tolerancia, o margen aceptable por encima o por debajo del valor nominal.

En este sentido es necesario contar con herramientas que permitan conocer y cuantificar el grado de cumplimiento de los requerimientos de calidad. Dentro del CEP existen diferentes medidas especializadas que permiten calcular la aptitud y detectar necesidades de mejora en un proceso. Entre estas se pueden mencionar el **índice de capacidad potencial** (C_p) y el **índice de capacidad real**, (C_{p_k}).

En la descripción que sigue, se supone que los datos provienen de una población con distribución normal, o bien que el apartamiento de la normalidad no es tan marcado.

El primero de ellos compara el ancho de las especificaciones o la variación tolerada para el proceso con la amplitud de la variación real de éste, sin tener en cuenta el centrado. Suponiendo que la población bajo estudio está normalmente distribuida, el C_p se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$C_p = \frac{ES-EI}{6\sigma} \quad (10)$$

Donde σ corresponde a la desviación estándar poblacional del proceso. Dado que éste es un parámetro desconocido es estimada a partir de la siguiente expresión.

$$\hat{\sigma} = \frac{\bar{R}}{d_2} \quad (11)$$

Donde d_2 es una constante que depende del tamaño de la muestra.

ES y EI corresponden a los límites superior e inferior de especificaciones

En la Tabla 1 se muestran posibles valores para el C_p y su interpretación respecto de la aptitud del proceso.

Tabla 1: Valores del índice de capacidad (C_p) y su interpretación.

Valor de Índice (C_p)	Capacidad del Proceso
$C_p < 0,67$	No adecuada. El proceso requiere modificaciones muy serias
$0,67 < C_p < 1$	No adecuada. Es necesario un análisis del proceso. Requiere modificaciones serias para alcanzar una calidad satisfactoria
$1 < C_p < 1,33$	Parcialmente adecuada. El proceso requiere un control estricto
$1,33 < C_p < 2$	Capacidad Adecuada
$C_p > 2$	Capacidad adecuada. El proceso tiene calidad seis sigma

Por su parte el Índice de Capacidad Real del proceso (C_{p_k}), es considerado una versión corregida del C_p porque toma en cuenta el centrado, para calcularlo se procede de la siguiente forma:

$$C_{p_k} = \min\left(\frac{ES-N}{3\sigma}; \frac{N-ES}{3\sigma}\right) \quad (12)$$

Donde N es el valor nominal de la característica de calidad y al igual que en la expresión (10) σ debe ser estimada.

La interpretación de los valores del índice C_{p_k} , es la misma que la utilizada para índice C_p .

4. Resultados y Discusión

Se tomó una muestra representativa, del orden del 10 % del lote producido luego del proceso de inyección con el objetivo de detectar en forma temprana piezas defectuosas antes del rectificado.

En la bibliografía se recomiendan tamaños de subgrupos entre 5 y 10 objetos. Se decidió tomar durante dos días, seis subgrupos de tamaño siete (7) en intervalos de 1 hora, para poder observar una evolución temporal del proceso. En total se obtuvieron doce (12) subgrupos de tamaño siete.

A cada subgrupo se le determinaron sus dimensiones características: diámetro interno, diámetro externo y peso.

Las mediciones de los diámetros fueron realizadas con un Calibre de Vernier Digital y expresadas en milímetros. Para determinar el peso de las piezas se utilizó una balanza analítica de precisión.

Para el conjunto de datos recopilados, se procedió en primer lugar a verificar el supuesto de normalidad. Con este objetivo se realizaron gráficos de probabilidad normal y el test de bondad de ajuste de Kolmogorov-Sminrov, KS, (Massey, 1951), los resultados obtenidos se muestran a continuación en las Figuras 2, 3 y 4.

Puede apreciarse que en todos los casos para las variables observadas la hipótesis nula de que provienen de una distribución normal no puede ser rechazada.

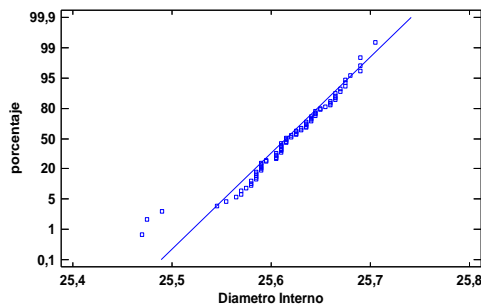


Figura 2: Gráfico de probabilidad normal para el diámetro interno

Para los datos de diámetro interno, el p-valor para el test KS obtenido es igual a 0,561019, razón por la cual no puede rechazarse la hipótesis de normalidad de los datos.

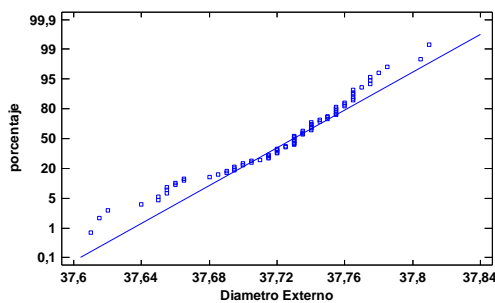


Figura 3: Gráfico de probabilidad normal para el diámetro externo

Para los datos de diámetro externo, el p-valor para el test KS obtenido es igual a 0,101454, razón por la cual no puede rechazarse la hipótesis de normalidad de los datos al 95% de confianza.

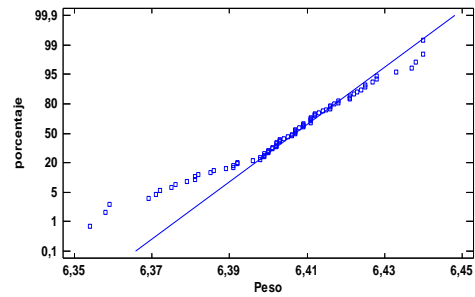


Figura 4: Gráfico de probabilidad normal para el Peso

Para la variable peso, el p-valor obtenido en el test KS obtenido es igual a 0,158548, razón por la cual no puede rechazarse la hipótesis de normalidad de los datos al 95 % de confianza.

Las constantes para la construcción de las cartas se encuentran en la Tabla 2, extraídas de Gutiérrez Pulido *et al.*, (2009).

Tabla 2: Factores para la construcción de las cartas XR

Número de subgrupos	12
Tamaño subgrupos	7
A_2	0,419
D_3	0,0758
D_4	1,9242
d_2	2,704

En la tabla 3 se muestran los valores obtenidos a partir de las muestras y utilizados en las cartas de control para las características de diámetro interno y diámetro externo de los sellos hidráulicos analizados.

Tabla 3: Punto medio y límites de control para las cartas XR de los diámetros interno y externo

	Diámetro Interno	Diámetro Externo
LCL_X (mm)	25.497	37.584
\bar{X} (mm)	25,618	37.715
LCS_X (mm)	26.739	37.846
LCL_R (mm)	0.007	0.008
\bar{R} (mm)	0.096	0.1046
LCS_R (mm)	0.0185	0.201

En las Figuras 5 y 6 se muestran las cartas de control obtenidas de los datos de diámetros analizados. Puede observarse que en la carta de rangos existe, para ambos diámetros, un punto fuera de los límites de control correspondiente a la muestra número 10. Una de las causas que se investigó ante este evento

fue el posible sobrecalentamiento en el sistema de fusión de la máquina inyectora.

capacidad que indica la necesidad de establecer un control más estricto sobre el proceso de modo tal de encontrar las causas asignables que ayuden a optimizar el mismo.

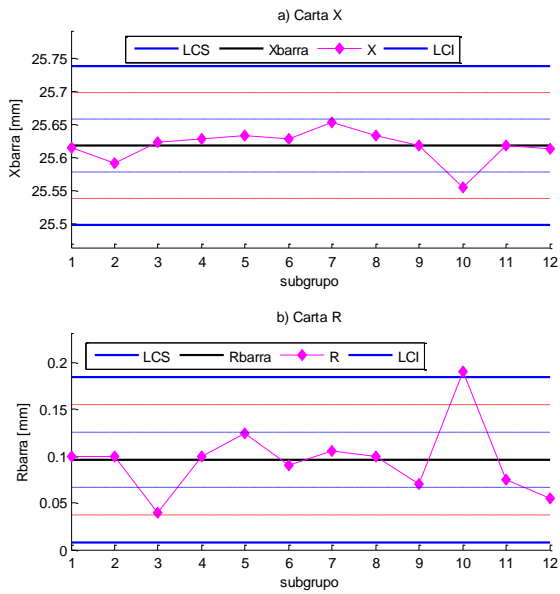


Figura 5: Carta XR para el Diámetro Interno
a) Carta X b) Carta R

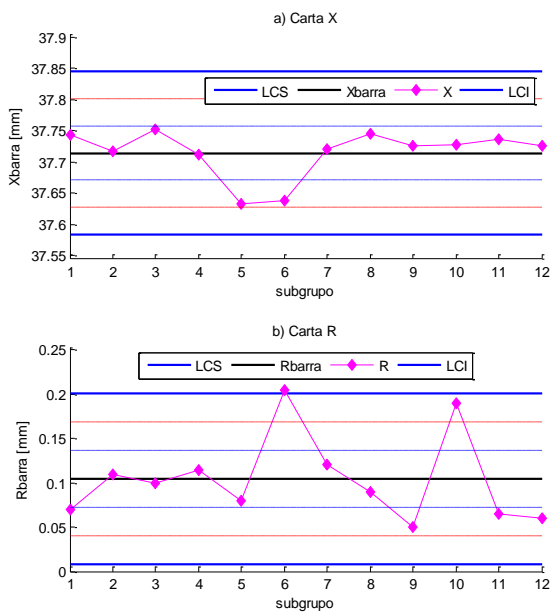


Figura 6. Carta XR para el Diámetro Externo
a) Carta X b) Carta R

El índice de Inestabilidad arroja en ambos casos un valor de $S_i = 8.3\%$ indicando que es un proceso moderadamente estable.

En la tabla 4 se resume la información para la evaluación de los índices de capacidad.

El proceso de inyección, en términos estadísticos, es un proceso moderadamente estable con una

Tabla 4: Índices de Capacidad

	Diámetro Interno	Diámetro Externo
ES (mm)	27.1	39.7
EI (mm)	24.1	35.7
N	25.6	37.7
$\hat{\sigma}$ (mm)	0.037	0.039
C_p	1.35	1.71
C_{pk}	1.17	1.51

Las piezas producidas son sometidas a análisis visual para determinar la posible inclusión de aire. Sobre el conjunto de piezas bajo sospecha se realizan posteriormente ensayos de tipo destructivo para corroborar la existencia de aire en cantidades importantes. Esto implica revisar el proceso y reprocesar el lote.

Dado que la cantidad de aire guarda una relación directa con el peso de los sellos, la propuesta fue comenzar a registrar los pesos sobre un conjunto de piezas no sospechosas de modo tal de establecer patrones y límites de control sobre esta característica que permitan identificar anomalías en el proceso sin recurrir eventualmente al procedimiento descrito con anterioridad. El objetivo final es poder establecer especificaciones sobre el peso de las piezas que aseguren la calidad deseada.

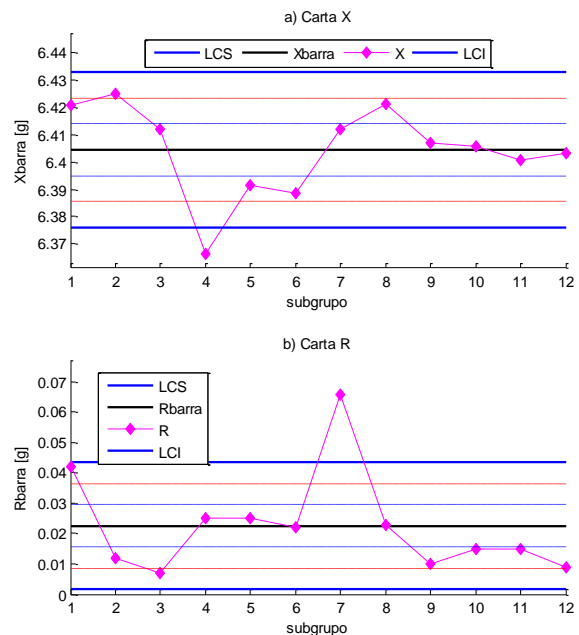


Figura 7. Carta XR para el Peso
a) Carta X b) Carta R

En la figura 7 se muestran los resultados obtenidos para la construcción de las cartas XR referidas al peso de las piezas.

Puede observarse que en el subgrupo 4 aparece un peso promedio anormalmente bajo, lo que induce a suponer un enfriamiento demasiado rápido de las piezas para ese lote. En el subgrupo 7 aparece además una variabilidad más que importante.

4. Conclusiones

Durante el desarrollo de las actividades, mediante la observación y análisis se han encontrado dificultades propias de las pequeñas y medianas empresas, PYMEs, tales como: ausencia de protocolos de trabajo y falta de registros históricos de las características de los productos. Estos dos aspectos dificultan, claramente, el conocimiento del estado del proceso y el establecimiento de un Control Estadístico de Calidad.

En este trabajo se implementaron las bases para la construcción de Cartas de Control referidas a tres características importantes a la salida del proceso de inyección. Además, se determinaron los Índices de capacidad que permiten evaluar el Estado del Proceso. Se ha podido determinar que el proceso es moderadamente estable con una capacidad adecuada, por lo que es posible su optimización.

Del análisis de la información recopilada surgen recomendaciones acerca de la implementación de otros puntos de control, concretamente controlar la temperatura de fusión y las condiciones de enfriamiento.

Es de esperar que la implementación de la metodología propuesta pueda ser replicada por la empresa con las demás líneas de productos.

5. Referencias

Arvelo, A. F. (2016). Evaluación de la capacidad de calidad de un proceso industrial, por métodos estadísticos.(P. 75-87). Tekhné, (2)

Gutiérrez Pulido, Humberto, et al (2009) . Control estadístico de calidad y seis sigma.

Hernández Pedrera, C., & Da Silva Portofilipe, F. (2016). Aplicación del control estadístico de procesos (CEP) en el control de su calidad. Tecnología Química, 36(1), 104-116.

Massey, F. J. "The Kolmogorov-Smirnov Test for Goodness of Fit." *Journal of the American Statistical Association*. Vol. 46, No. 253, 1951, pp. 68-78.

Montgomery, D; Runger, G. (1994), *Applied Statistical and probability for engineers*, J. Wiley

Peñaabena-Niebles, R., Oviedo-Trespalcios, O., Cuentas-Hernandez, S., & García-Solano, E. (2014). Methodology for the implementation of an economic and/or statistical design for x-bar charts with variable parameters (VP). *Dyna*, 81(184), 150-157.

Toledo, J. C. D., Lizarelli, F. L., Junior, S., & Bispo, M. (2017). Success factors in the implementation of statistical process control: action research in a chemical plant. *Production*, 27.

11TCQ. Simulación de una Planta de Recuperación de CO₂ como Subproducto de Fermentación de Bioetanol

Simulation of a CO₂ Recovery Plant as a Byproduct of Bioethanol Fermentation

Luis A. Toselli, Romina A. Beltrán, Milena V. Monesterolo

Grupo de Inv. en Simulación para Ingeniería Química (GISIQ), - F.R. Villa María de la UTN. Av. Universidad 450, X5900HLR, Villa María, Córdoba, Argentina. ltoselli@frvm.utn.edu.ar

Resumen

Se ha simulado una planta de recuperación de dióxido de carbono -CO₂- que es generado como subproducto de fermentación de un proceso de obtención de bioetanol que opera bajo la modalidad de molienda seca de maíz. La planta en cuestión permite la obtención de un producto purificado que cumple con las más altas exigencias de calidad del mercado y es aplicado principalmente en la elaboración de bebidas carbonatadas, además de otros usos relacionados con la industria de los alimentos. Se ha desarrollado un estudio teórico mediante aplicación de un software comercial de simulación a efectos de verificar los balances másico y energético de un sistema real de moderna tecnología que fue puesto en operación en 2014 por una industria regional. Se simuló un modelo con el cual se analizó el comportamiento de sus principales variables y equipos (en particular de la columna lavadora de gases que funciona a contracorriente con CO₂ en fase líquida). Como resultados se determinó el rendimiento del proceso en forma global y por etapas, evaluándose de manera integral su comportamiento energético. Los mismos se validaron de manera comparativa frente a datos reales identificándose opciones para proponer mejoras operativas sobre el sistema real objeto de estudio.

Palabras clave: Recuperación de CO₂. Fermentación. Bioetanol.

Abstract

A carbon dioxide recovery plant -CO₂- was simulated, which is generated as a by-product of fermentation of a bioethanol production process that operates under the modality of dry corn grinding. The plant allows obtaining a purified product that meets the highest quality requirements of the market and is mainly applied in the production of carbonated beverages, in addition to other uses related to the food industry. A theoretical study has been developed by applying a commercial simulation software to verify the mass and energy balances of a real system of modern technology that was put into operation in 2014 by a regional industry. A model was developed and the behavior of its main variables and equipment was analyzed (especially of the gas washing column that works countercurrent with CO₂ in the liquid phase). As a result, the performance of the process has been determined globally and in stages and its energy performance was evaluated in an integrally. The results were validated in comparison with real data identifying options to propose operational improvements on the system under study.

Keywords: CO₂ recovery. Fermentation. Bioethanol

1. Introducción

El dióxido de carbono puede obtenerse utilizando distintos procedimientos de recuperación en procesos biológicos, químicos e industriales. (Pires et al, 2011).

Las combustiones de combustibles fósiles producen CO₂ como un producto no deseado que, en general, se desecha emitiéndose a la atmósfera.

En el caso de producciones industriales el CO₂, puede obtenerse de distintas fuentes, como son la captura y separación como subproducto de las plantas de producción de hidrógeno a partir del reformado de gas natural; partir de la descomposición térmica de la piedra calcárea (CaCO₃) en la manufacturación de la cal (CaO), como subproducto de la manufacturación de fosfato de sodio y también a partir de otras fuentes naturales. (White et al, 2003).

Por otra parte, todos los organismos aeróbicos producen CO₂ cuando oxidan carbohidratos, ácidos grasos y proteínas en las mitocondrias de las células.

Durante una fermentación se produce la liberación de CO₂. lo cual permite su obtención como un subproducto de la fermentación de azúcares en la elaboración de bioetanol o de bebidas alcohólicas como cervezas o whisky, entre otras. (Kheshgi and Prince, (2005) (de Assis Filho en al, 2013)

En particular, su obtención como subproducto derivado de la fermentación de bioetanol reviste particular interés, dada la condición de éste como el biocombustible que presenta el mayor nivel de producción mundial y, por ende, en la generación del volumen de subproductos con una incidencia económica muy significativa en la operación global de una destilería. (Scott and Cooke,1995) (Kheshgi and Prince, 2005).

En la figura 1 se muestra de manera esquemática el flujo de productos teórico de una destilería.

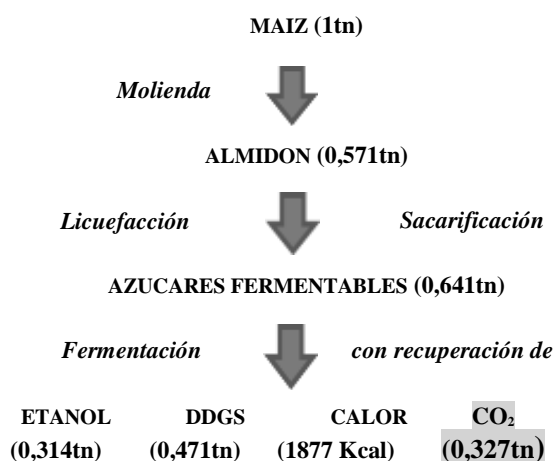


Figura 1. Flujo de productos de una destilería

Luego de la etapa fermentativa se realiza el lavado, filtrado y posterior separación. El CO₂ recuperado se purifica para alcanzar los requerimientos de calidad establecidos por los distintos mercados. (Steen and Ashurst, 2006), (Shachman, 2005).

El dióxido de carbono posee múltiples aplicaciones en la industria química, ya sea en estado sólido (hielo seco), líquido (refrigerante), gaseoso (equipos de extinción de incendios) o supercrítico (extracción supercrítica).

Se puede emplear también para aumentar la productividad de ciertos cultivos en invernaderos, para el cultivo de algas con destino a la producción

de biodiésel o algún tipo de biocombustible a partir de esta biomasa. En los últimos años ha tenido un importante aumento sus aplicaciones en la industria alimentaria. (Cheng et al., 2012).

También se utiliza en la producción de algunos tipos de plásticos, en el procesado de metales, en la fabricación de agentes de limpieza alternativos a los hidrofluorocarbonos y como agente para la generación de atmósferas controladas, entre otros.

2. Descripción del proceso modelado

Se ha realizado la simulación de una planta de recuperación de dióxido de carbono -CO₂- que es generado como un subproducto de fermentación de un proceso de obtención de bioetanol que opera bajo la modalidad de molienda seca de maíz.

La planta en cuestión permite la obtención de un producto purificado que cumple con las más altas exigencias de calidad del mercado y es aplicado principalmente en la elaboración de bebidas carbonatadas, además de otros usos relacionados con la industria de los alimentos.

Se ha desarrollado un estudio teórico mediante simulación con aplicación de un software comercial específico a efectos de verificar los balances másico y energético del sistema analizado, el comportamiento de sus principales variables y determinar el rendimiento del proceso real de moderna tecnología que fue puesto en operación en el 2014 por una industria regional.

En el proceso analizado se produce la captación del CO₂ generado durante la fermentación por las levaduras que convierten a la glucosa en bioetanol.

El gas de recuperación alimenta a una torre de absorción (scrubber) para remover impurezas, tales como alcoholes, acetaldehído, acetato de etilo y otros compuestos oxigenados que se arrastran desde el fermentador, así como también hidrocarburos aromáticos, NO₂, VOC_s, mercaptanos, entre otros componentes volátiles minoritarios presentes en la corriente gaseosa. El agua que se utiliza en esta etapa es acondicionada para ser reutilizada en el proceso.

La corriente de gases limpia ingresa a una etapa de compresión en un sistema de doble etapa con enfriamiento intermedio para ser presurizado a 20 bar. El CO₂ que sale del compresor pasa un filtro donde se elimina la niebla de aceite a menos de 0,5 ppm en peso. Para permitir la condensación posterior del CO₂ el gas recibe una serie de filtrados sucesivos en donde primero se separa el sulfuro de hidrógeno, luego ingresa a la unidad deshidratadora

que opera con dos lechos rellenos de material desecante, que trabajan con ciclos desfasados (uno en operación, el otro en estado regeneración / espera). El deshidratador se regenera mediante barrido de gas proveniente del condensador del destilador y calentamiento. El CO₂ seco debe alcanzar un valor inferior a 0,003 % de agua y es controlado monitoreando el punto de rocío.

El acondicionamiento del gas continua a través de lechos de carbón activado a efectos de eliminar olores (retienen hidrocarburos, compuestos oxigenados y clorados) y por un filtro de partículas para ingresar finalmente al rehervidor de la columna de destilación.

En éste se genera el gas de arrastre del destilador. El gas ascendente va al condensador y retorna como reflujo líquido interaccionando las dos fases que se entrecruzan a través de la columna permitiendo la eliminación de los no condensables presentes en el CO₂ líquido.

Desde el fondo del destilador, la fase líquida emergente se bombea a tanques de almacenamiento pasando a un filtro de NOX líquido, para eliminar el NO₂.

Los no condensables con un remanente de CO₂ en fase gas se ventean por la parte superior del condensador. Una fracción es reutilizable como gas de secado en la regeneración de tamices de deshidratado. Tales venteos, juntamente con la fracción de CO₂ solubilizado en el lavador, constituyen las pérdidas que afectan de manera principal en el rendimiento alcanzado en el proceso.

El CO₂ líquido se bombea como producto a un sistema de tanques de almacenamiento, previo filtrado final. El mismo se mantiene licuado mediante el re-condensado continuo de vapores en unidades de refrigeración específicas. Un diagrama simplificado del proceso se muestra en la figura 2.

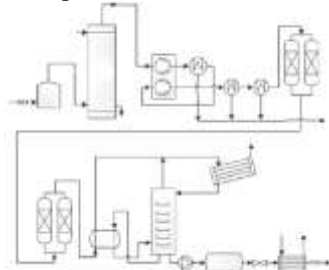


Figura 2. Proceso de recuperación de CO₂

En la figura 3, se observa el diagrama de flujo del modelo de simulación que fue desarrollado aplicando software comercial disponible.

3. Resultados y Discusión

Por tratarse de un trabajo realizado a partir de información de proceso suministrada en el contexto de un convenio vigente con cláusulas específicas de confidencialidad, se presentan resultados y datos de manera limitada, sin embargo, es posible analizar una serie de valores de operación obtenidos del modelo que se resumen en la tabla 1.

Un análisis específico sobre la evolución de la purificación del CO₂ de fermentación en las distintas etapas de proceso hasta alcanzar un producto final con condiciones de calidad aptas para su aplicación en la industria de alimentos se resume en la tabla 2.

Tabla 1. Resumen de datos de proceso

Parámetros obtenidos del modelo	Valor
[CO ₂] en la corriente de producto	> 99,99%
Rendimiento de proceso (CO ₂ recuperado / CO ₂ alimentado a proceso)	91,82 %
CO ₂ como pérdidas de lavado	1,89 %
Pérdidas de CO ₂ por venteos, regeneración de lechos u otras operaciones	6,29 %
Rel. L/G de operación del scrubber	2,2
Rel. L/G de operación del destilador	0,919
Fracción de Venteo/Incondensables en el condensador	0,451
Relación de incondensables / alimentación al destilador	0,068
Demanda de energía sistema. de refrigeración (amoníaco)/producto [kW/kg CO ₂]	0,158
Demanda de energía sistema de refrigeración (agua)/producto [kW/kg CO ₂]	0,127

Tabla 2. Purificación de CO₂

Eficiencia de separación por etapas	%
Scrubber lavador	74,9
Filtrado-dehumidificación	13,4
Deshidratación	2,1
Desodorización - filtrado	3,0
Destilación	6,6

4. Conclusiones

Como conclusiones del estudio realizado se indica que: i) ha sido posible validar los resultados del modelo simulado frente a datos reales de proceso.

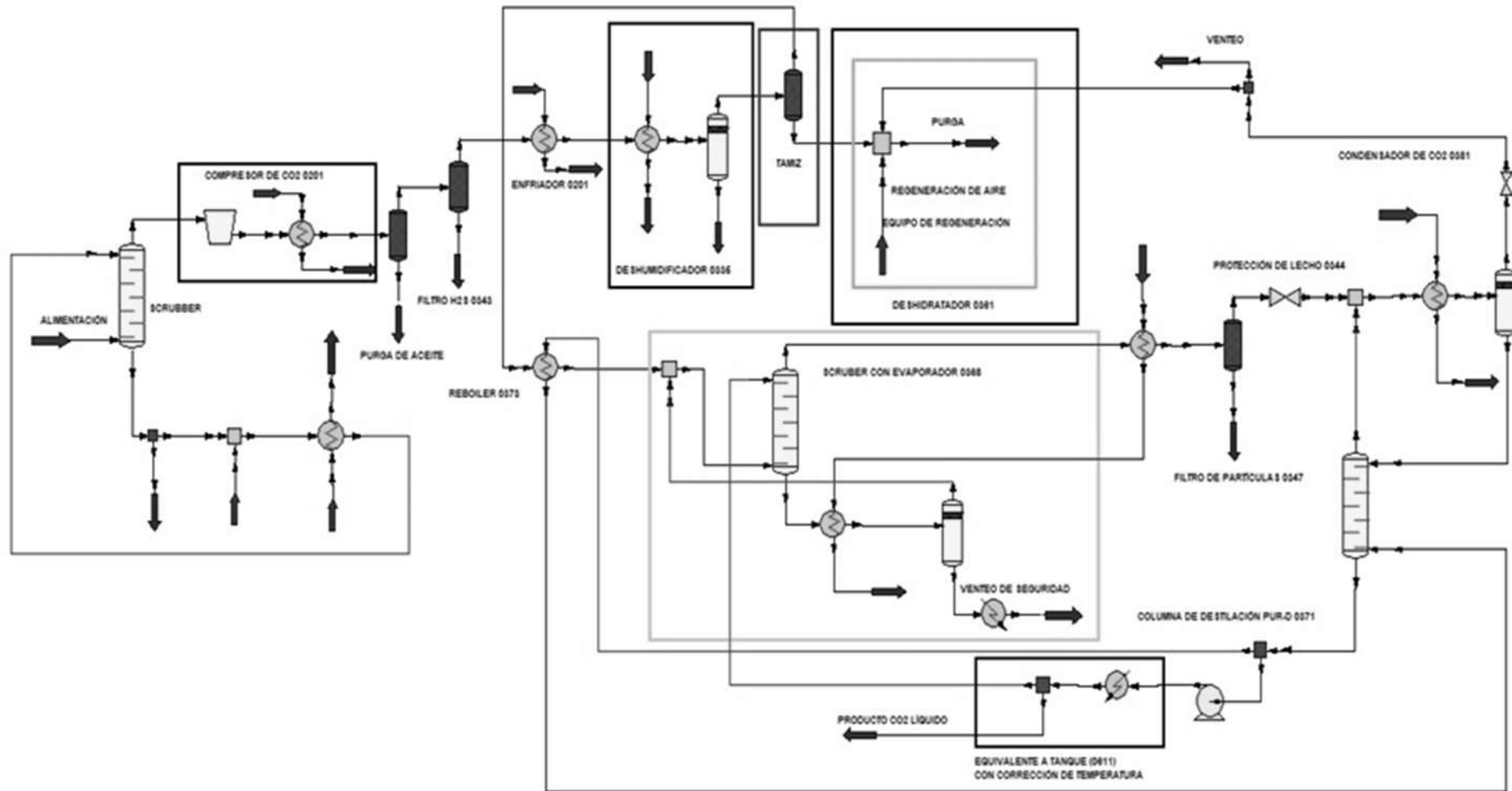


Figura 1. Diagrama de flujo de proceso del sistema de recuperación de CO₂

ii) los valores obtenidos en los respectivos balances másico y energético han demostrado ser consistentes
iii) se desarrolló un completo análisis de los perfiles térmicos y del comportamiento hidráulico de cada una de las columnas en operación, lo que permitió profundizar el nivel de conocimientos disponible para su operación
iv) permitió disponer de información válida para hacer un manejo mas eficiente de caudales y tiempo de regeneración de los lechos de deshidratación.
v) permitió validar la información existente en cuanto a requerimientos energéticos globales y por etapas del sistema integral de refrigeración que se encuentra en operación.

5. Referencias

Cheng H.Y., H.H. Chih, S.T. Chung, A.; (2012). Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 745–769.

de Assis Filho R., L. Danielskia, F. de Carvalho, L.

Stragevitch,(2013). Recovery of carbon dioxide from sugarcane fermentation broth in the ethanol industry. *Food and bioproducts proc.*, 91, 287-291.

Kheshgi, H. S. and R. C. Prince, (2005). Sequestration of fermentation CO₂ from ethanol production, *Energy*, 30, 1865.

Pires, J., F. Martins, M. Alvim-Ferraz and M. Simões, (2011). Recent developments on carbon capture and storage: an overview. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, (9), 1446–1460.

Scott J. and D. Cooke. (1995). Continuous Gas (CO₂) Stripping to Remove Volatiles from an Alcoholic Beverage. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 53, (2), 63-67.

Shachman M.; (2005). Chapter 12: Carbonation. *The Soft Companion: A Technical Handbook for the Beverage Industry*, CRC Press.

Steen D.P. and P.R. Ashurst; (2006). *Carbonated Soft Drink: Formulation and Manufacturing*, First Published by Blackwell Published Ltd. UK.

White, M., B. Strazisar, E. Granite, an J. Hoffman. (2003). Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration. *J. Air Waste Management Assoc*, 53, (6), 645-715.

12TCQ. Aplicación Experimental de Tecnología de Molienda Seca con Cocción Fría para la Obtención de Bioetanol de Maíz.

Experimental Application of Dry Milling Technology with Cold Cooking for the Obtaining of Corn Bioethanol

Luis Toselli¹, Romina Beltran¹, Augusto Gallardo², Diego Bosco².

1. Grupo de Inv. en Simulación para Ingeniería Química (GISIQ), - F.R. Villa María de la UTN. Av. Universidad 450, X5900HLR, Villa María, Córdoba, Argentina. ltoselli@frvm.utm.edu.ar
2. Ingeniería de Proyectos. Área de Investigación y Desarrollo. Porta Hnos. S.A. Cno. a San Antonio km 4,5. Córdoba. Argentina.

Resumen

El proceso convencional para obtención etanol a partir de almidón de maíz se realiza por molienda seca con alta temperatura en la etapa de pretratamiento e hidrólisis del almidón con cocción. Sin embargo, el mismo sigue siendo costoso debido su alta demanda global de energía, intensificada por la necesidad de trabajar con temperaturas superiores a la de gelatinización del almidón. Estos requerimientos de alta energía han estimulado el desarrollo de nuevas enzimas con capacidad de hidrolizar los granulos de almidón a azúcares fermentables a temperaturas inferiores a la de gelatinización, proceso que se conoce con el nombre de hidrolisis enzimática de almidón crudo o mediante cocción fría. El presente trabajo contribuye con nuevos datos experimentales de las principales variables de licuefacción con sacarificación y fermentación simultánea aplicando pretratamiento por cocción en frío evitando la formación de suspensiones de alta viscosidad propias de la gelatinización. Se utilizaron a escala laboratorio enzimas endo y exo activas que resultan competitivas para alcanzar concentración y rendimiento de etanol con sustrato almidón de maíz, trabajando con porcentuales de sólidos inferiores al 30 % en la licuefacción, previéndose la continuidad de ensayos para mayores concentraciones y con diferentes sustratos.

Palabras clave: Bioetanol de maíz. Cocción fría. Proceso de molienda seca.

Abstract

The conventional process for obtaining ethanol from corn starch is carried out by dry grinding with high temperature in the stage of pretreatment and hydrolysis of the starch with cooking. However, it remains expensive due to its high global energy demand, intensified by the need to work with higher temperatures than of starch gelatinization. These high energy requirements have stimulated the development of new enzymes with the ability to hydrolyze the starch granules to fermentable sugars at temperatures below gelatinization, a process known as enzymatic hydrolysis of raw starch or by cold cooking. The present work contributes with new experimental data of the main variables of liquefaction with saccharification and simultaneous fermentation applying pre-treatment by cold cooking avoiding the formation of suspensions of high viscosity characteristic of gelatinization. A cocktail of endo and exo active enzymes that are competitive to achieve concentration and yield of ethanol with corn starch substrate was used at laboratory scale, working with percentage of 30% solids less than the liquefaction, and the continuity of trials for higher concentrations is foreseen. and with different substrates.

Keyword: Bioethanol from maize. Cold cooking. Dry milling process.

1. Introducción

El alcohol etílico no solamente constituye la base de una amplia variedad de bebidas alcohólicas, sino que también es utilizado industrialmente para elaboración de solventes, vinagres, colorantes de alimentos, perfumes, aerosoles, productos farmacéuticos y, muy especialmente, en la producción de biocombustibles con unos dos tercios del total mundial. (Berg, C.,1999), (Gaiser et al, 2002).

En la actualidad, el bioetanol es obtenido en una secuencia de etapas de proceso en donde primero se produce la degradación química del material crudo, pudiendo involucrar cocción y agregado de enzimas, seguido de la fermentación del grano (Hairston D., 1995).

Una fermentación alcohólica puede producirse a partir de sustratos muy diversos en donde por acción de microorganismos (usualmente levaduras) sobre los azúcares fermentables obtenidos por la degradación de hidratos de carbono (hidrólisis) se da origen a una solución acuosa de alcohol denominada “beer”, por su similitud con el proceso y concentración final alcanzada durante la elaboración de cerveza (Rasmussen S., 2014), (Iman T., 2011), (Kvaalen et al, 1984).

Esta concentración varía entre el 5 al 14 % dependiendo, entre otras cosas, de la cantidad de agua utilizada, del grano y de la calidad de la fermentación. Luego se produce la concentración separándolo del agua y demás componentes (congéneres) generalmente por destilación azeotrópica (Valderrama et, al, part. 1 and 2, 2012) (Almodares A., 2009), (Nicol D. A., 2003), (Cialkowski et al., 1995) (Taylor et al., 1995).

El tema es un motivo de permanente interés, tanto en el área académica como industrial, razón por la cual ha recibido un tratamiento muy importante que se ha sostenido en el tiempo. (Batista F. R. M., 2011), (Collier J. R., 2006), (Decloux M., 2005), (Osorio D.A., 2004), (Kim K.J., 2001), (Rescalli C. et. al, 1998), (Johannisbauer W. et al, 1998), (Taylor et al., 1995), (Lyons et. al 1995), (Scott J. A. et. al, 1995), (Berg L.,1994), (Anderson C. et. al, 1986), (Kunkee R. et. al, 1983), (Argolo Lajes A. C.; 1978), (Katzen R. et al, 1976), (Hikari A., 1975).

Los almidones se usan comúnmente como fuentes de azúcares fermentables en industrias de alimentos y bebidas, así como para la producción de bioetanol. Las fuentes agrícolas usadas más comúnmente incluyen almidón de maíz, trigo y sorgo, que tienen contenidos de almidón que oscilan entre el 60 y el

75% en base seca (Kia et al, 2016) (Robertson et al., 2006), (Nigam y Singh, 1995).

La producción de bioetanol a partir de almidón se realiza mayoritariamente a través de un proceso de molienda en seco utilizando alta temperatura en la etapa de pretratamiento en presencia de una α -amilasa endo-activa y estable térmicamente, seguido de sacarificación y fermentación simultánea (SFS) en presencia de glucoamilasas exo-activas y levaduras (Begea et al., 2010).

Durante el pretratamiento a alta temperatura (PAT) el almidón de maíz se gelatiniza (cocción) para una hidratación completa de sus gránulos a efectos de lograr su hidrólisis parcial por acción de la α -amilasa convirtiendo los polisacáridos de cadena larga en oligosacáridos de cadena corta. Posteriormente, durante la operación de Sacarificación y Fermentación Simultánea (SFS) la glucoamilasa convierte oligosacáridos en glucosa y maltosa, mientras que la levadura produce simultáneamente etanol a partir de estos azúcares fermentables (Robertson et al, 2006) (Kwiatkowski et al, 2006).

Este proceso convencional es conocido como hidrólisis del almidón con cocción y es uno de los métodos más utilizados para la producción etanol potable y/o combustible. Sin embargo, sigue siendo costoso debido su alta demanda global de energía, que se intensifica por la necesidad de trabajar con temperaturas superiores a la de gelatinización del almidón. Además, el pretratamiento restringe el proceso de hidrólisis por cocción para fermentaciones con un contenido de sólidos del orden de $\leq 30\%$ en la licuefacción, debido a la viscosidad de la suspensión pretratada (Cinelli et al, 2015), (Lin et al., 2012). (Begea et al., 2009).

Estos requerimientos de alta energía han estimulado el desarrollo de nuevas enzimas con capacidad de hidrolizar los gránulos de almidón a azúcares fermentables a temperaturas inferiores a la de gelatinización, proceso que se conoce con el nombre de hidrólisis enzimática de almidón crudo o hidrólisis enzimática mediante cocción fría. La utilización de este método elimina la necesidad de gelatinizar el almidón limitándose a un pretratamiento de baja temperatura o de subgelatinización (Uthumporn et al., 2010).

Un coctel de enzimas endo y exo activas que hidrolizan los gránulos de almidón crudo a glucosa fue presentado por Genencor International Inc. (hoy DuPont) conocido como STARGEMTM y las variantes denominadas 001 y 002 se utilizaron a escala laboratorio mostrándose competitivas para alcanzar concentración y rendimiento de etanol

cuando se trata como sustrato almidón de maíz y arroz indio partido (Gohel and Duan, 2012).

Otra ventaja significativa esperable de la tecnología de cocción fría es la posibilidad de trabajar con porcentuales de sólidos superiores al 30 % en la licuefacción al evitar la formación de suspensiones de alta viscosidad debidas a la gelatinización, aun cuando pueda resultar más vulnerables si existen altos niveles de contaminación bacteriana (Puligundla et al., 2011) (Wang et al., 2007).

Finalmente, el proceso continúa con la etapa de fermentación la cual se maneja según los procedimientos tradicionales para obtener un Beer que es concentrado mediante un sistema de destilación multietapa, recuperándose además los correspondientes subproductos.

Una compañía productora de biotanol en USA (POET) obtiene etanol combustible a escala industrial utilizando un desarrollo enzimático de NOVOZYMES denominado BPX™ (POET, 2015), habiéndose informado que tales procesos permitirían una reducción del 15% en el consumo energético respecto del proceso convencional.

En este contexto se ha dado comienzo a estudios específicos sobre esta nueva tecnología que implicaron el desarrollo de una serie de ensayos experimentales a escala laboratorio, con el objeto de evaluar distintas variables a efectos de su implementación a escala piloto y, eventualmente, a nivel productivo

2. Materiales y métodos

En el presente trabajo se describe de manera general un resumen de tales actividades que consistieron en la realización de ensayos seriales en donde se evaluaron diferentes variables de las distintas etapas de proceso, desde la molienda hasta la fermentación.

En particular se cita: granulometría del material crudo de partida, concentración de sólidos, tipos y concentración de enzimas, temperaturas y pH de pretratamiento y fermentación.

La materia prima utilizada fue maíz molido tomado de la descarga del molino de martillos de la línea de producción industrial. A efectos de contar con datos representativos de composición, paralelamente, se extraían semillas enteras de la cinta transportadora que se analizaban en un equipo NIR INFRATEC Marca FOSS.

Para el desarrollo de las etapas de premezcla, hidrólisis y fermentación en modo de operación

SFS, se utilizó un bioreactor/fermentador de vidrio marca FIGMAY con camisa de calefacción/refrigeración de escala laboratorio de 3 litros de capacidad operativa, con sistema integrado de agitación con sello mecánico y múltiples bocas para alimentación, dosificación, sensado de variables y/o toma de muestras del material en proceso. El tablero electrónico de comando permite control y regulación de RPM (figura 1).

Para la regulación de temperaturas de proceso éste operó acoplado a un baño termostático externo con regulación de caudal y temperatura del fluido de recirculación.

La enzima utilizada fue desarrollada por Genencor International Inc. (hoy DuPont) denominada STARGEM™ 002. La misma contiene alfa y glucoamilasas que trabajan sinérgicamente para hidrolizar completamente el sustrato almidón granular a glucosa, bajo una variedad de condiciones operativas.

En algunos ensayos se aplicó de manera combinada con FERGEM™ 2.5X (DuPont), una enzima proteolítica que mejora la hidrólisis de proteínas y reduce la necesidad de nitrógeno en la fermentación.

Para la fermentación se utilizaron levaduras deshidratadas ETHANOL RED™ (producidas comercialmente por Fermentis, División S.I. de Lesaffre) que presentan alta tolerancia al etanol manteniendo una mayor viabilidad celular, especialmente durante la fermentación con alto contenido de sólidos, con dosificación directa (sin propagación).



Figura 1. Bioreactor para ensayos de laboratorio

Para el seguimiento de la evolución composicional de las etapas de hidrólisis del almidón y la fermentación alcohólica se utilizó un equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC marca Agilent – 1260 Infinity Manual. Columna

Resultados	Rango
Rendimiento de la fermentación (%)	≤ 90
Concentración alcohol (°GL)	≥ 10 ≤ 13

Rezex ROA- Organic Acid H+ 8% - Fase Móvil H₂SO₄ 0,005N).

3. Resultados y Discusión

La primera etapa de actividades experimentales a escala laboratorio a partir de maíz concluyó luego de la evaluación de los ensayos globales realizados por triplicado del proceso hasta la etapa de fermentación. De esta manera se trabaja con valores promedio para cada uno de los ocho tipos de variantes analizadas, con modificaciones alternativas de las variables de proceso que resultan de interés.

Por tratarse de un trabajo realizado en forma conjunta con el área de ingeniería y desarrollo de la empresa y existiendo un convenio con cláusulas específicas de confidencialidad, los valores y tipos de variables ensayadas en cada caso no son posibles de detallar.

Sin embargo, de manera general, se indica en la tabla 1, rangos de evaluación de algunas de las variables de proceso. (tabla 1)

Tabla 1. Valores operativos de variables de proceso.

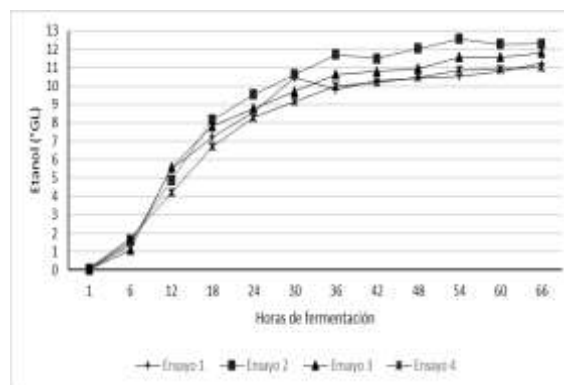
Tipo de variable	Valores
Granulometría (mm)	1 ≥ 2,5
Sólidos totales (%) (inicio de fermentación)	25 a 30
Temperatura de pretratamiento (°C)	≥ 50
Temperatura de fermentación (°C) (operando en la modalidad SFS)	32 - 35
Rango de pH en pretratamiento	4,5 – 4,0
pH de inicio de fermentación	4,2 – 4,0

Alcanzada las distintas condiciones finales del pretratamiento por cocción fría para dichos ensayos se analizó la evolución de las respectivas fermentaciones mediante control con HPLC a partir de muestras extraídas cada seis horas, durante el ciclo completo.

Los valores promedio obtenidos de evolución de la concentración de bioetanol en ° GL en el tiempo tal como se muestra en las figuras 2 a y b. La diferencia entre ambas figuras responde a cambios efectuados en más de una variable. Sin embargo, se puede indicar como una respuesta general de la metodología utilizada que las mayores concentraciones de alcohol alcanzadas se corresponden con mayores dosis de enzima STARGEM™ utilizada y viceversa.

Tabla 2. Resultados finales ensayos 1 a 8

Del análisis de ambas figuras también se puede deducir que en todos los casos los tiempos de fermentación pueden acotarse entre 55 y 60 horas. El resumen de los resultados obtenidos para fermentaciones de 66 horas se muestra en la tabla 3.



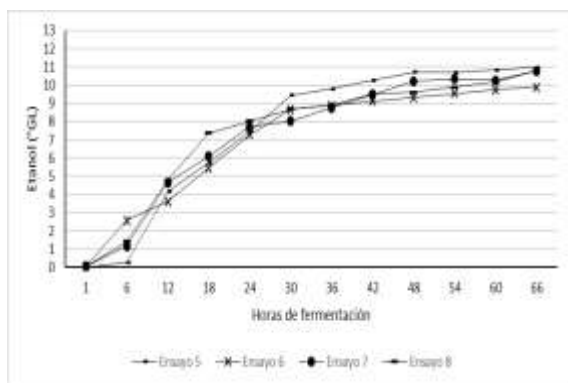


Figura 2 a y b. Concentración de etanol °GL vs. tiempo de fermentación para ensayos 1 a 8

4. Conclusiones

Como principales conclusiones se indica: i) se han evaluado las principales variables y sus rangos de operación que permiten alcanzar rendimientos superiores al 85%. ii) dichos valores y las concentraciones finales de fermentación obtenidos resultan técnica y económicamente satisfactorios para considerar la continuidad del proceso en la etapa de destilación continua. iii) se han identificado aspectos operativos que permiten implementar variantes para mejorar estos resultados iv) se justifica avanzar en el desarrollo de una segunda etapa experimental a escala piloto para el sustrato almidón de maíz vi) se dispone de una base de conocimientos tecnológicos a nivel de escala laboratorio que resultan válidos para explorar la aplicación de otros sustratos (almidones de arroz, sorgo, entre otros que resultan de interés industrial).

5. Referencias

Almodares A. and M. R. Hadi, (2009). *Production of bioethanol from sweet sorghum: A review*, African Journal of Agricultural Research Vol. 4 (9), 772 – 780

Anderson C. and T. Vara; (1986) *Alcohol and Distillers Grains Recovery Process*. United States Patent, Número: 4.617.270.

Argolo Lajes A. C.; (1978). *Investigation on the Utilization of Cassava Starch for the Production of Glucose and Ethanol*. Tesis de Master en Ciencias, Instituto Tecnológico de Massachusetts.

Batista, F. R. M., A. and J. A. Meirelles, (2011). *Computer simulation applied to studying continuous spirit distillation and product quality control*. Food Control 22 (10), 1592–1603.

Begea M., M. Vladescu, G. Bâldea, C. Cîmpeanu, C. Stoicescu, M. Tobosaru and P. Begea, (2009). *Isolation and selection of high ethanol producing*

yeast strains. J of Agroalimentary Proc and Tech, 15, 1, 107-111,

Begea M., M. Vladescu, G. Bâldea, C. Cîmpeanu, C. Stoicescu, M. Tobosaru and P. Begea; (2010). *Utilization of last generation enzymes for industrial use in order to obtain bioethanol from locally available agricultural renewable resources*. Romanian Agric. Res. Vol 27, 115-120,

Berg L., *Separation of Ethanol from Isopropanol by Azeotropic Distillation*. (1994). United States Patent, Número: 5.338.411.

Berg, C; (1999). *World Ethanol Production and Trade to 2000 and Beyond*. Unpublished Review, F.O.Licht's International Molasses and Alcohol Report,

Cialkowski E., G. Josh and V. Schneider; (1995). *Fusel Oil Stripping*. United States Patent, Número: 5.387.322.

Cinelli, B. A., L. R. Castilho, D. M. Freire, and A. M. Castro, (2015). *A Brief Review on the Emerging Technology of Ethanol Production by Cold Hydrolysis of Raw Starch*. Fuel, 150, 721-729

Collier, J. R., S. Morton III, T. B. Rogers, B. J. Collier, J. McEwan, M. Reyner, (2006). *Making Scotch: Engineering, Chemistry and Education*. Chem. Eng. Dep., Univ. of Tennessee, TN 37996-2200, USA, www.che.utk.edu:16080/islay/congress.pdf Similares

Decloux, M., J. Coustel, (2005). *Simulation of a neutral spirit production plant using beer distillation*. Int. Sugar J. 107 (1283), 628–643

Gaiser, M., G. M. Bell, A. W. Lim, N. A. Roberts, D. Faraday, R. Schultz, R. Grob, (2002). *Computer simulation of a continuous whisky still*. J. Food Eng. 51, 27–31.

Gohel V. and G. Duan., (2012). *No-Cook Process for Ethanol Production Using Indian Broken Rice and Pearl Millet*. Int J of Microbiology, Volume 2012. Article ID 680232, 1 9.

Hairston D.; (1995). *Going the Distance with Ethyl Alcohol*. Chemical Engineering, 102, 55-59.

Hikari, A., R. Kubo, (1975). *Behavior of various impurities in simple distillation of aqueous solution of ethanol*. J. Chem. Eng. Jpn. 8 (4), 294–299

Imam T. and S. Capareda, (2011). *Fermentation kinetics and ethanol production from different sweet sorghum varieties*, Int J Agric & Biol Eng. 4 (3) 33.

Johannisbauer W, M. Nitsche and L. Jeromin; (1998). *Process for Separation of Alcohols by Distillation*. United States Patent, Número: 5.710.261.

- Katzen R. and V. Diebold; (1976). Alcohol Distillation Process. United States Patent, Número: 3.990.952.
- Kim, K.J., U. M. Diwekar, (2001). *New era in batch distillation: computer aided analysis, optimal design and control*. Rev. Chem. Eng. 17 (2), 111–164
- Kunkee R. and R. Snow; (1983). *Method for Reducing Fusel Oil in Alcoholic Beverages and Yeast Strain Useful in That Method*. United States Patent, Número: 4.374.859.
- Kvaalen, E. and B. McKenzie; (1984). *Alcohol Distillation: Basic Principles, Equipment, Performance Relationships, and Safety*. Purdue University, Cooperative Extension Service AE-117 http://hermes.ecn.purdue.edu:8001/http_dir/acsoline/AE-117
- Kwiatkowski, J.R., A. J. McAloon, F. Taylor, D. B. Johnston, (2006). *Modeling the Process and Costs of Fuel Ethanol Production by the Corn Dry-Grind Process*. Industrial Crops and Products, 23, 288-296,
- Kya, S., T. Phama, K. Buia, T. Nguyena, K. Phamb, H. Luonga, V. Phu Tua, T. H. Nguyena, P. Ha Hoa, T. Mai Le, (2016). *Simultaneous Liquefaction, Saccharification and Fermentation at Very High Gravity of Rice at Pilot Scale for Potable Ethanol Production and Distillers Dried Grains Composition*. Food and Bioproducts Processing, 98, 79–85
- Lin, Y., W. Zhanga, C. Lia, K. Sakakibarab, S. Tanakab, H. Konga. (2012). *Factors Affecting Ethanol Fermentation Using Saccharomyces Cerevisiae BY4742*. Biomass and Bioenergy, 47, 395-401,
- Lyons T. P., D. R. Kelsall and J. E. Murtagh; (1995). *The Alcohol Textbook*. 2 ed., Nottingham University Press,
- Nicol, D.A., Batch distillation. In: Rusell, (2003). I. (Ed.), *Whisky Technology Production and Marketing*. Elsevier Ltd., Academic Press, 153–176
- Nigam P. and D. Singh, (1995). *Enzyme and Microbial Systems Involved in Starch Processing*. Enzyme and Microbial Technology, 17, 770-778,
- Osorio, D., R. Pérez-Correa, A. Belancic, E. Agosin, (2004). *Rigorous dynamic modeling and simulation of wine distillations*. Food Control 15 (7), 515–521
- POET. POET's *Technology Advantage*. [Online] Available at: <http://www.poet.com/advantage> [Accessed 30 October 2015].
- Puligundla, P., D. Smogrovicova, V. S. Obulam, and S. Ko, (2011). *Very High Gravity (VHG) Ethanol Production and Fermentation: a Research Update*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 38, 1133-1134,
- Rasmussen S. C., (2014). *The Quest for Aqua Vitae. The History and Chemistry of Alcohol from Antiquity to the Middle Ages. Ch 1st Origin of Ethanol Production via Fermentation*. pp 7. Springer
- Rescalli C., U. Melis; (1998). *Process for Obtaining Separate Streams of Methanol and Ethanol, N-Propanol and N-Isobutanol*. United States Patent, Número: 5.756.866.
- Robertson, G.H., G. H. Robertson, D. W. S. Wong, C. C. Lee, K. Wagschal, M. R. Smith, and W. J. Orts, (2006). *Native or Raw Digestion: A Key Step in Energy Efficient Biorefining of Grain*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 353-356.
- Scott J. A. and D. E. Cooke; (1995). *Continuous Gas (CO₂) Stripping to Remove Volatiles from an Alcoholic Beverage*. Journal of the American Soc. Brewing Chem. 53 (2), 63-67.
- Taylor F., M. Kurantz, N. Goldberg and J. C. Craig Jr., (1995). *Continuous Fermentation and Stripping of Ethanol*. Biotechnology Progress. Volumen 11(6), 693-698,
- Uthumporn, U., I. S. Zaidul, and A. A. Karim, (2010). *Hydrolysis of Granular Starch at Sub-gelatinization Temperature Using a Mixture of Amylolytic Enzymes*. Food and Bioproducts Processing, 88, 47-54.
- Valderrama J.O., C A. Faúndez and L. A. Toselli. (2012) *Advances on Modeling and Simulation of Alcoholic Distillation. Part 1: Thermodynamic Model*. Food and Bioproducts Processing. Official Journal of the European Federation of Chemical Engineering: Part C. 90, 819-831.
- Valderrama J.O., L. A. Toselli and C A. Faúndez. (2012), *Advances on Modeling and Simulation of Alcoholic Distillation. Part 2: Process Simulation*. Food and Bioproducts Processing. Official Journal of the European Federation of Chemical Engineering: Part C. 90, 832-840.
- Wang, P, V. Singh, Hua Xue, D. B. Johnston, K. D. Rausch, and M. E. Tumbleson. (2007). *Comparison of Raw Starch Hydrolyzing Enzyme with Conventional Liquefaction and Saccharification Enzymes in Dry-Grind Corn Processing*. Cereal Chemistry, 84, (1), 10-14.

13TCQ. Detección y extracción del lumen arterial aplicado al tratamiento de aneurismas cerebrales 3D: Un estudio comparativo.

Detection and extraction of the arterial lumen applied to the treatment of cerebral aneurysms 3D: A comparative study.

Nicolás Martín¹, Luis Moyano^{1,2}, Roberto A. Isoardi^{3,4}, German Mato^{2,3,4}, Daniel Millán^{2,6}, Ariel H. Curiale^{1,2,5}

1. FCEN – Universidad Nacional de Cuyo. Padre Jorge Contreras 1300, 5500 Mendoza, Argentina.
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – CONICET.
3. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).
4. Fundación Escuela Medicina Nuclear, Garibaldi 405, 5500, Mendoza, Argentina.
5. Departamento de Física Médica, Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, Avenida Bustillo 9500, 8400 S. C. de Bariloche, Rio Negro, Argentina.
6. FCAI – Universidad Nacional de Cuyo. Bernardo de Irigoyen 375, 5600, San Rafael, Mendoza Argentina.
Email: ariel.curiale@cab.cnea.gov.ar

Resumen

La ruptura de aneurismas intracraneales es la causa más frecuente de hemorragia subaracnoidea (HSA) y constituye una de las enfermedades cerebrovasculares más importante, con una de las tasas de morbimortalidad más significativa a nivel mundial (~11%). Es práctica habitual que aquellos pacientes diagnosticados con aneurismas cerebrales sean intervenidos, con el objetivo de evitar su ruptura, a pesar del riesgo que conlleva la propia intervención. Sin embargo, muchos aneurismas pueden nunca romperse, independientemente de su tamaño. Por ello, es normal que los médicos se encuentren en la dicotomía fundamental de si intervenir o no al paciente. Entre los distintos factores que participan en la cuantificación del riesgo de ruptura, los más importantes se derivan de la estructura del aneurisma y la red vascular. La detección tanto del aneurisma como del lumen arterial en angiografías rotacionales 3D puede suponer desde varias horas hasta un par de días de trabajo por paciente. Es por ello, que en este trabajo evaluamos y analizamos la precisión de tres técnicas para detectar la red vascular circundante a las aneurismas en angiografías. Dichas técnicas se basan en enfoques completamente distintos (*threshold level-set*, *fuzzy* y *deep learning*). Los resultados obtenidos muestran que las tres presentan una precisión adecuada para dicha tarea, sobresaliendo entre ellas las técnicas *fuzzy* con una precisión de un coeficiente de Dice de 0.87 ± 0.03 . Estos resultados muestran el gran potencial que tiene esta técnica de segmentación para obtener modelos geométricos fidedignos con el objetivo ulterior de cuantificar el riesgo de ruptura en aneurismas cerebrales.

Palabras clave: aneurismas, segmentación, *level-set*, *fuzzy*, *deep learning*, angiografía 3D.

Abstract

The rupture of intracranial aneurysms is the most common cause of subarachnoid hemorrhage (SAH), which is one of the most important cerebrovascular diseases on public health issues, with one of the most significant global levels of morbimortality (~11%). When an intracranial aneurysm is detected in a patient, it is common to intervene due to the rupture risk. However, not always an aneurysm ends into a stroke. Consequently, doctors face into a dichotomy about if the patient should be operated or not. Most important features involved into the rupture risk quantification are, among others, those derived from the aneurysm and vascular tree structure. 3D rotational angiography lumen segmentation is a time-consuming task and heavily relies on user interactions. Thus, there is still a significant need for tools allowing fully automatic 3D lumen segmentation. In this work, we perform a study by using three different techniques for lumen segmentation of 3D rotational angiography (3DRA) medical images: *threshold level-set*, *fuzzy* y *deep learning*. Our results demonstrate that the studied techniques provide suitable **approaches** for lumen segmentation. Furthermore, we found that the fuzzy approach is the best choices for this task due to it reaches an accuracy of $0.89 \pm 0.XY$ Dice's coefficient. These results show the big potential of the fuzzy segmentation technique to generate high-fidelity geometrical models based descriptors for risk rupture assessment.

Keywords: Aneurysms, segmentation, level-set, fuzzy, deep learning, 3D angiography.

1. Introducción

Las aneurismas cerebrales son dilataciones anormales de las paredes arteriales. La ruptura de un aneurisma es la causa más frecuente de hemorragia subaracnoidea (HSA), la cual constituye una de las enfermedades cerebrovasculares más importante en cuestiones de salud pública. En particular, estos últimos tienen una de las tasas de mortalidad y morbilidad (~11%) más significativas a nivel mundial (Organización Mundial de la Salud, 2015). En Argentina la tasa anual de ruptura de aneurismas cerebrales es aproximadamente de 8 a 10 por cada 100.000 habitantes, es decir entre 3.000 y 4.000 personas al año sufren una ruptura lo que da una tasa de 10 rupturas por día. (Fundación para la Cobertura del Aneurisma Cerebral, 2017; DEIS, 2014; Bahit *et al.*, 2016).

A pesar del esfuerzo de la comunidad científica y los avances tecnológicos realizados en los métodos diagnósticos y en cuidados médicos, las HSA tienen un impacto significativo en la morbilidad y mortalidad. Las estadísticas muestran que hasta el 12% de los pacientes que la sufren no son adecuadamente diagnosticados o mueren antes de llegar al hospital y alrededor del 30% de los pacientes que llegan vivos fallecen en los primeros días. (De Rooij *et al.*, 2007; Ingall *et al.*, 1989; Ingall *et al.*, 1993). Inclusive la tasa de morbilidad para los que sobreviven a la ruptura es significativa (50%), dejando secuelas físicas y neuropsicológicas (Grandin *et al.*, 2000; Sacco *et al.*, 2009).

Los aneurismas intracraneales no rotos (UIAs, por sus siglas en inglés) en general, no producen síntomas, hasta que se rompen y se suelen detectar por otra afección. Estudios clínicos muestran que los UIAs poseen una prevalencia estimada en la población adulta de 3-6% (Wardlaw y White, 2000; Vlak *et al.*, 2011; Etminan *et al.*, 2016; Brown *et al.*, 2014) y que solo una pequeña proporción de estos rompen y provocan HSA con una tasa de mortalidad por caso significativa 44% (Ishibashi *et al.*, 2009; Wiebers *et al.*, 2003). Por ende, cuando a un paciente se diagnostica un UIA, se suele intervenir para evitar su ruptura a pesar de tener un riesgo no despreciable de 1% de romper durante la intervención. No obstante, debido a la frecuencia que tienen los UIAs y dado que muchos de ellos pueden nunca romper (Lindgren *et al.*, 2016), los médicos comúnmente se encuentran ante la difícil decisión de si es conveniente realizar o no alguna intervención al paciente (Van Rooij y Sluzewski, 2006).

Estudios de casos y sus controles han sugerido factores clínicos (tabaquismo, hipertensión, edad) y morfológicos (ubicación, forma y descriptores simples) como representativos para la cuantificación

de la ruptura (Radaelli *et al.*, 2015). Inclusive causas hemodinámicas (Kayembe *et al.*, 1984; Forget Jr *et al.*, 2001; Metcalfe, 2003) y mecánicas han sido sugeridas para la caracterización morfológica que permita obtener un índice que permita valorar el riesgo de ruptura (Millán *et al.*, 2007).

En este sentido, los sistemas de resonancia magnética (MR), angiografía rotacional 3D (3DRA), y tomografía computada (TC) son fundamentales para un diagnóstico preciso sobre la morfología 3D de la vasculatura. Estas son algunas de las herramientas diagnósticas no invasivas más importantes y precisas para adquirir grandes cantidades de datos (Piccinelli *et al.*, 2009) *in vivo* de los aneurismas.

La adquisición de esta información permite desarrollar una reconstrucción tridimensional de estructuras anatómicas a partir de imágenes médicas con las que se pueden obtener posteriormente modelos tridimensionales de calidad. Dentro del proceso completo de la reconstrucción tridimensional, una de las fases más importantes y complejas es la segmentación de cada una de las imágenes. Las cuales pueden suponer desde varias horas hasta un par de días de trabajo por paciente, dependiendo en gran medida de la interacción del usuario (Hanqing Tan *et al.*, 2014). Por lo tanto, existe una creciente necesidad por herramientas que permitan detectar, segmentar y cuantificar de forma adecuada y precisa las aneurismas y la red vascular circundante. A su vez, el impacto que puede llegar a tener la aplicación de herramientas computacionales que permitan cuantificar de forma adecuada el riesgo de ruptura en aneurismas es invaluable. En particular nuestro trabajo se focaliza en la fase de segmentación, ya que el resultado de esta determina en gran medida la precisión de los modelos tridimensionales que se mostrarán al profesional encargado de interpretar dichas imágenes, así como la cuantificación de parámetros morfológicos empleados para evaluar el riesgo de ruptura o en la planificación de la intervención (características del *stent* y *coils*).

Diferentes técnicas se han aplicado en el pasado para detectar y segmentar los aneurismas, y la red vascular circundante. La mayoría de estas técnicas dependen fuertemente del método utilizado, como también, de una inicialización apropiada. Es por ello que resulta de suma importancia realizar un estudio pormenorizado para comprender las principales ventajas y desventajas de los métodos comúnmente utilizados. Algunas de las principales técnicas empleadas para tal fin son: contornos activos (Kass *et al.*, 1998), *level set* (Osher y Sethian, 1988), *fuzzy* (Aja-Fernandez *et al.*, 2015), y recientemente las técnicas de *deep learning* (Litjens *et al.*, 2017). Estas

últimas, han mostrado una capacidad creciente para resolver problemas en una amplia gama de problemas tecnológicos, especialmente en las áreas de reconocimiento de patrones y visión por computador (Curiale *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2016). La principal ventaja de estas técnicas automáticas es su robustez, sin embargo, requieren de una gran cantidad de información previamente clasificada para evitar el sobreentrenamiento u *overfitting*, y por tanto, obtener resultados adecuados.

A diferencia de los métodos basados en modelos (contornos activos y *level-set*), los enfoques no basados en estos presentan un comportamiento más robusto debido a que carecen de un modelo a ser inicializado. Entre estos enfoques podemos destacar los métodos basados en agrupamiento y teoría de conjuntos difusos, como también, las novedosas técnicas de *deep learning*. Estas técnicas son de particular interés porque permiten cuantificar de forma probabilística la pertenencia o no, a la estructura de interés (en nuestro caso el o los aneurismas y la red vascular circundante).

De esta manera, este trabajo propone realizar un estudio pormenorizado del rendimiento de distintas técnicas (*threshold level-set*, *fuzzy* y *deep learning*) para detectar y segmentar, aneurismas y la red vascular circundante, debido a la importancia que tiene dicho proceso en la cuantificación del riesgo de ruptura.

La estructura del trabajo propuesto es la siguiente: en la sección 2 se exponen los materiales y métodos usados para segmentar la red vascular circundante. A su vez, introducen de forma teórica las diferentes técnicas estudiadas; en la sección 3 se presentan los resultados y discusiones. Finalmente, se presentan las principales conclusiones del trabajo y trabajos futuros.

2. Materiales y métodos

Materiales

El trabajo propuesto fue evaluado utilizando la base de datos AneuriskWeb (AneuriskWeb project website, 2012). Dicha base de datos consta de 23 angiografías rotacionales 3D con una resolución espacial isotrópica aproximada de 0,3 mm (256 x 256 x 256) correspondiente a 23 pacientes que contienen una o varias aneurismas. A su vez, se cuenta para cada paciente con un modelo geométrico construido mediante un procedimiento semiautomático (Piccinelli *et al.*, 2009) validado por un experto. Dicho modelo será considerado válido y se tomara como muestra de comparación en los resultados de las segmentaciones, tanto de la aneurisma como de la red vascular circundante. En la Figura 1 se puede

observar un ejemplo de la imagen utilizada y su modelo.

Métodos

Como se describió en la introducción, en este trabajo se evalúa y compara tres técnicas de procesamiento de imágenes. Dichas técnicas se basan en tres enfoques completamente diferentes y fue por ello que se han seleccionado. En particular estas técnicas son: *threshold level-set*, *fuzzy* y *deep learning*. La precisión de dichas técnicas se evalúa mediante el coeficiente *Dice* (Sørensen, 1957):

$$CD = \frac{2|A \cap B|}{|A| + |B|}, \quad (1)$$

donde $|A|$ y $|B|$ son los números de elementos en las dos muestras. En particular, la precisión de las técnicas estudiadas se evalúa respecto a la segmentación obtenida del modelo provisto en la base de datos. De esta forma, para cada paciente y técnica, se obtiene una medida de similitud respecto a dicho modelo.

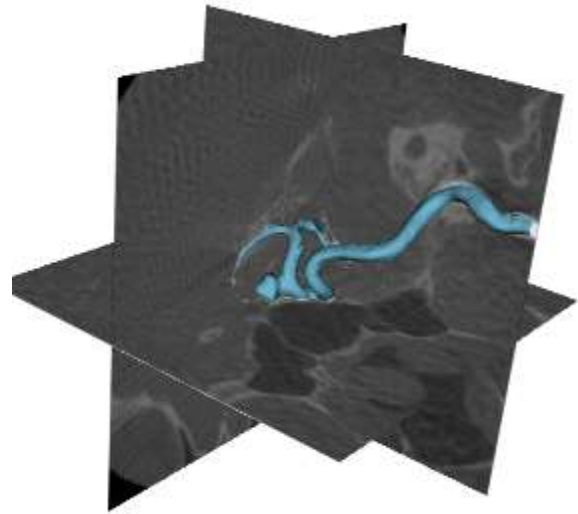


Figura 1. Ejemplo de los datos utilizados. En azul se presenta el modelo de la segmentación del aneurisma y el árbol arterial circundante.

En las técnicas de *level set* (Hanqing *et al.*, 2014) la frontera de los objetos se obtiene a partir de la propagación en el tiempo de un modelo inicial. En particular, la segmentación queda definida por la curva de nivel 0 de la función $\varphi(x, t)$:

$$\varphi(x, t) = f(x) = \begin{cases} 0 & x \in C(t) \\ -D(x, C(t)) & x \in C_{int}(t) \\ D(x, C(t)) & x \in C_{out}(t) \end{cases}, \quad (2)$$

donde D representa la distancia euclídea entre un punto y el contorno. La evolución del *level-set* queda definida de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \varphi(x)}{\partial t} = |\nabla \varphi(x)| \left(\nabla \cdot g(|\nabla I(x)|) \frac{\nabla \varphi(x)}{|\nabla \varphi(x)|} + v g(|\nabla I(x)|) \right), \quad (3)$$

siendo ∇ el operador nabla. En particular, la técnica analizada se basa en este enfoque y es llamada *threshold level-set* que utiliza una función de velocidad, la cual vale cero cuando esta se encuentre por encima o debajo de un rango de intensidad determinado, cortando efectivamente la frontera de propagación en la red vascular. De esta forma, la técnica de *threshold level-set* puede usarse para la segmentación de imágenes empleando las características propias de imágenes, como intensidad media, gradiente, y bordes de la misma, dentro de la ecuación diferencial que rige la *threshold level-set*. En un caso de uso típico, una semilla es inicializada por el usuario y es luego evolucionada mediante diversos parámetros hasta que se ajusta a la forma anatómica de la estructura de la imagen.

La segunda técnica empleada se basa en la teoría de conjuntos y lógica difusa (Mendel, 1995), comúnmente conocida como *fuzzy*. Estas técnicas permiten modelar la pertenencia de un *voxel* a un tipo particular de tejido en términos probabilísticos. Para ello emplean una función de membrecía que puede definir la pertenencia, a partir del histograma de la imagen, como también de los centroides identificados mediante algún método de agrupamiento.

Por último, se estudia el rendimiento y la capacidad para segmentar el lumen de la red vascular, mediante redes neuronales convolucionales (CNN) (Lecun *et al.*, 1998). Dichas técnicas han demostrado un alto desempeño en diversas áreas de visión artificial y reconocimiento de patrones. En especial en tareas de clasificación y segmentación (Litjens *et al.*, 2017). En particular, en este trabajo nos concentraremos en evaluar el rendimiento del método propuesto en Curiale *et al.*, 2017. El entrenamiento de dicha red se realizó considerando el 70% de los pacientes. Debido al reducido número de pacientes se propone evaluar dicha técnica en 2D. De esta forma, al considerar cada uno de los cortes axiales de forma independiente se logra extender la base de datos a un total de 4096 imágenes. A su vez, para reducir la complejidad de la red neuronal, y mantener la entrada de la red en valores aceptables, se subdividen las dimensiones en dos. De este modo, se obtiene un conjunto de entrenamiento de 16384 imágenes en 2D de 128x128 píxeles con la misma resolución espacial que las imágenes originales. Por otro lado, la validación se realiza con el 30% restante de los pacientes, es decir, con un conjunto de 7168 imágenes 2D.

3. Resultados y Discusión

Para evaluar la precisión de las técnicas analizadas (*threshold level-set*, *fuzzy* y *deep learning*), se proponen dos conjuntos de experimentos.

El primero de ellos, se centra en estudiar la precisión de las distintas técnicas en una región circundante al aneurisma, mediante el uso del coeficiente de Dice. Esta elección se debe a la importancia relevante que posee la región próxima al aneurisma, con respecto a la extracción de descriptores morfométricos. En concreto, se toma una región de interés (ROI) de 12 mm alrededor de la pared del aneurisma. La localización de la ROI se define en base al centro del aneurisma que se determina de forma manual por un experto. Los resultados de los tres métodos muestran una precisión adecuada (> 0.91), y que la técnica que obtiene la menor dispersión es *fuzzy* (Figura 2).

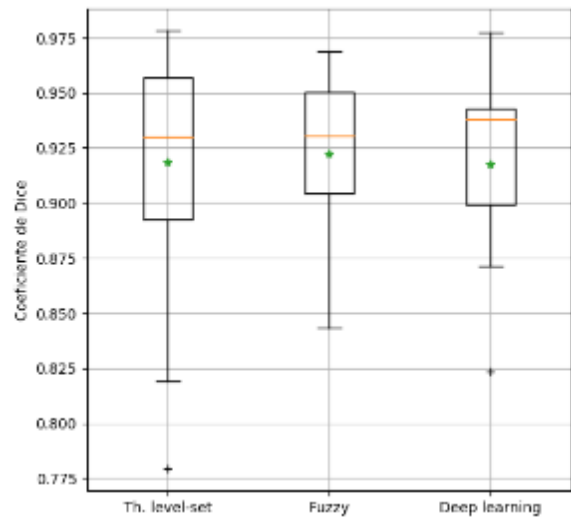


Figura 2. Precisión de la segmentación de los métodos estudiados para el conjunto de datos AneuriskWeb, dentro de una ROI alrededor del aneurisma de 12 mm. Como se puede observar, las tres técnicas presentan una distribución asimétrica sesgada hacia valores superiores a la media (verde).

En el segundo experimento se evalúa la segmentación de todo el volumen, cuya precisión y similitud se analizan nuevamente con el coeficiente de Dice (Figura 3). Los resultados muestran que las técnicas presentan una precisión razonable a otros estudios realizados (> 0.82), donde los métodos de *threshold level-set* y *fuzzy* obtienen una mayor similitud con respecto a los datos utilizados de AneuriskWeb.

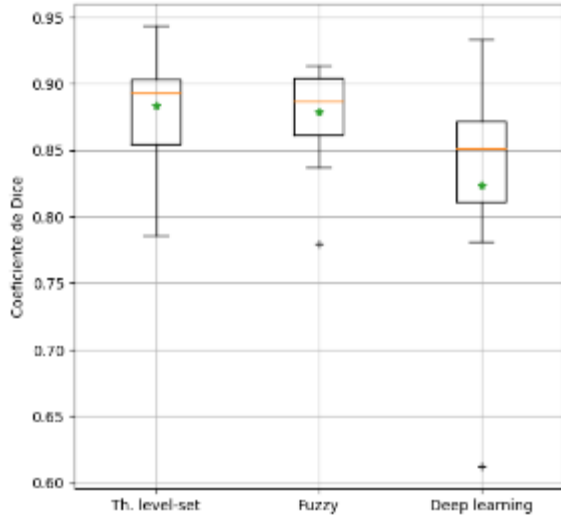


Figura 3. Precisión de la segmentación, para cada método estudiado en el conjunto de datos AneuriskWeb en toda la red vascular circundante al aneurisma. Como se puede observar, las técnicas *threshold level-set* y *fuzzy* presentan distribuciones asimétricas sesgadas hacia valores superiores a la media (marca verde)

Debido a la naturaleza de dichas técnicas y con el objetivo de realizar una comparación justa, la evaluación de la metodología *fuzzy* se analiza solamente para el volumen que queda circunscripto por el modelo de la red vascular de la base de datos. Se toma esta decisión debido a que el modelo de la red vascular provisto con los datos, no se corresponde con el modelo completo de la red vascular presente en la imagen. Por ejemplo, en la Figura 4 se puede observar como la técnica *fuzzy* clasifica correctamente los *voxels* de la red vascular en la imagen, mientras que el modelo de la base de datos no. Como se puede observar en la Figura 4 (a), la técnica *fuzzy* detecta de forma adecuada la red vascular circundante al aneurisma, como también, algunas pequeñas arterias. Debido a que el modelo provisto con los datos contempla solamente una única componente conexa, la técnica *fuzzy* se ha modificado para detectar la red vascular como una única componente conexa.

A diferencia de la técnica *fuzzy*, las técnicas *threshold level-set* y *deep learning*, debido a su propia metodología, quedan confinadas a clasificar los *voxels* de la red vascular dentro de la componente

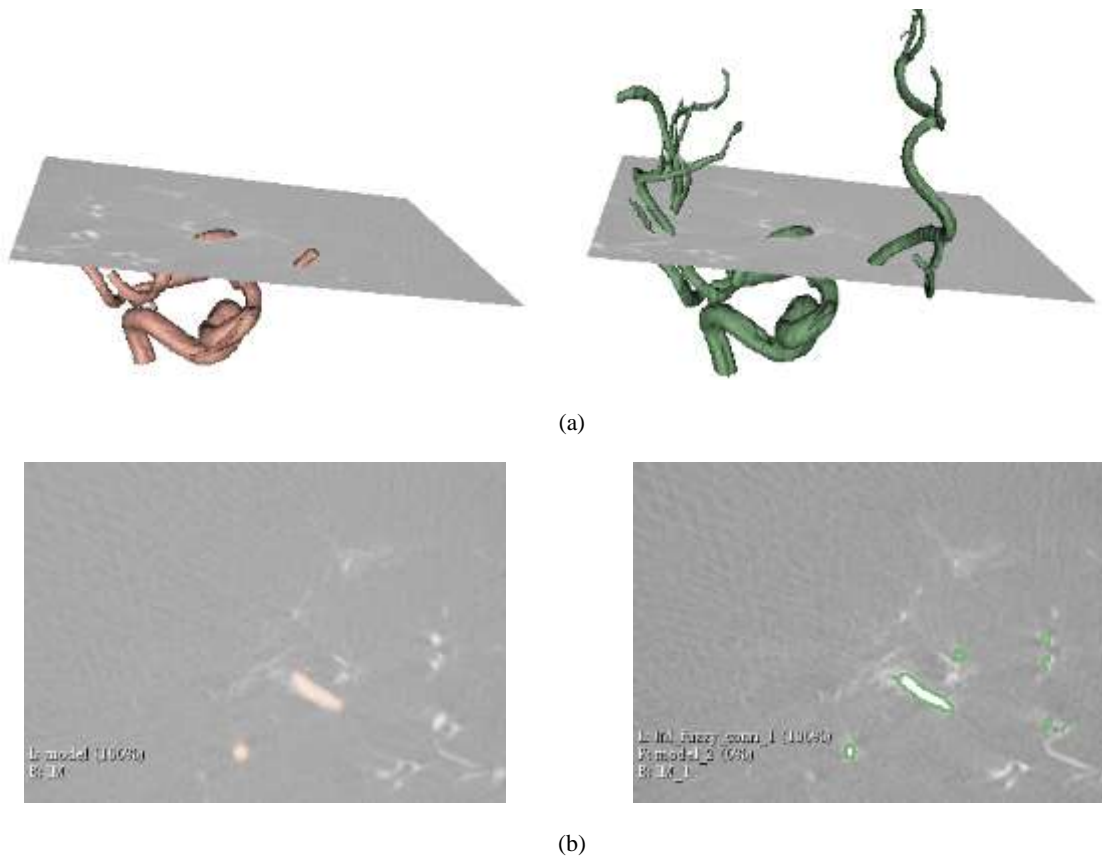


Figura 4. Visualización de la red vascular provista por la base de datos (rosado) y la detectada mediante la técnica *fuzzy* (verde), en 3D (a) y en un plano axial (b). Se puede observar que el enfoque difuso permite obtener una mayor longitud del lumen de la red vascular.

conexa del modelo provisto (Figura 5 (a) y (c)). En la Figura 5, se presenta un ejemplo de las técnicas estudiadas donde solamente se detectan la componente conexa de la red vascular dentro del volumen circunscripto por el modelo de la base de datos. En azul se presenta el modelo de la base de datos, mientras que en amarillo se encuentra superpuesto el modelo segmentado por las distintas técnicas empleadas. A su vez, la Figura 5 (b), muestra como el enfoque de *fuzzy* permite obtener una mayor proyección longitudinal de la red vascular. Además, se puede observar que la metodología *fuzzy* presenta la mejor clasificación de los *voxels* de la red vascular a diferencia de lo que se observó de los resultados cuantitativos (Figura 4 (b)). Esto se debe a que dicha técnica detecta de forma correcta un área mayor de la red vascular comparada con el modelo provisto en la base de datos. Por lo que finalmente, podemos establecer que los resultados del modelo geométrico provisto por la base de datos presentan falencias.

Por otro lado, la técnica de *deep learning* muestra una disminución en la precisión de la clasificación sobre todo en las extremidades de la red vascular. Sin embargo, esto no significa que la técnica no sea adecuada para dicha tarea. En particular, la técnica presenta *overfitting* debido al reducido número de pacientes, junto con un entrenamiento deficiente debido a la insuficiente clasificación del modelo provisto con los datos.

En general, los resultados obtenidos muestran que las tres técnicas presentan una precisión adecuada para segmentar la red vascular circundante a las aneurismas. Sin embargo, se pudo comprobar que la técnica *threshold level-set* presenta una gran dependencia a la inicialización del modelo. En particular, se observó que requiere de una gran

interacción del usuario en esta etapa, al punto de necesitar una configuración individual para casi todos los pacientes estudiados (Figura 6). De esta manera, las técnicas *fuzzy* han mostrado una gran robustez en dicha etapa. Inclusive ha evidenciado una mejor precisión en los experimentos realizados.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha evaluado y estudiado la precisión de tres técnicas para segmentar aneurismas y las redes vasculares circundantes. Los resultados cuantitativos y cualitativos se obtuvieron del análisis de 23 imágenes 3DRA (AneuriskWeb), estos muestran que los tres métodos son capaces de segmentar el aneurisma con una precisión similar (>0.92). Con respecto a la red vascular circundante al aneurisma, las técnicas obtuvieron una precisión adecuada (0,88 *threshold level-set*, 0,87 *fuzzy* y 0,82 *deep learning*). Además, se pudo comprobar que a pesar de presentar una precisión y similitud razonable a la base de datos. Es de destacar que el método *threshold level-set* posee una gran sensibilidad en la etapa de inicialización del modelo, con una gran variabilidad inter e intraobservador.

En particular la técnica *deep learning* estudiada, presenta resultados adecuados en la región cercana al aneurisma, pero no con respecto a la red vascular circundante, necesitando de la adquisición de un número mayor de pacientes. Además, esta técnica queda limitada en gran medida a la clasificación provista por la base de datos, la cual se pudo comprobar que no es lo suficientemente precisa.

Por otro lado, también se comprobó que las técnicas basadas en *fuzzy* presentan una precisión y similitud adecuada en la segmentación del lumen, logrando alcanzar una mayor detección de *voxels* de la red vascular. De esta manera, se pudo determinar

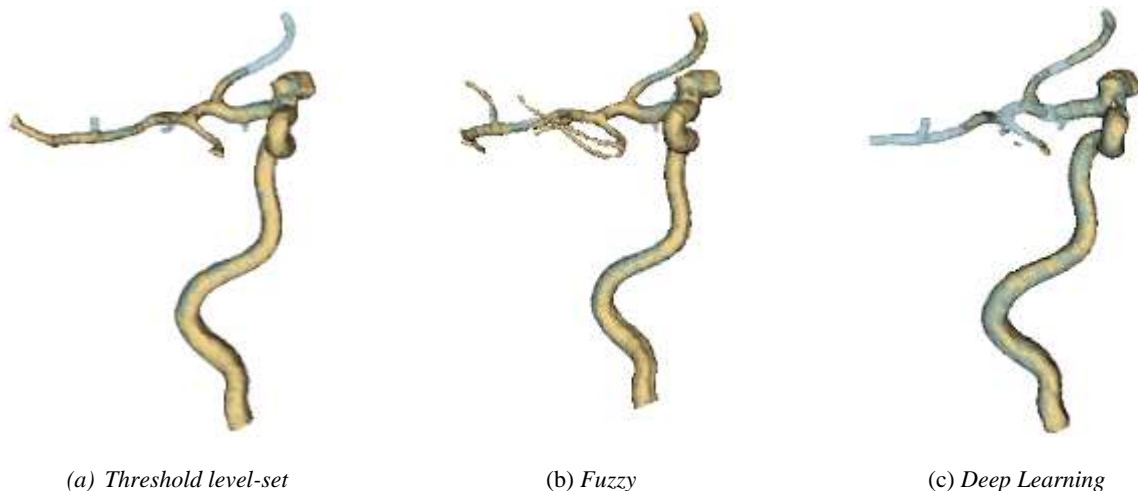


Figura 5. Resultados de la detección de la red vascular para cada uno de los métodos estudiados. En azul se presenta el modelo de la base de datos, mientras que en amarillo se encuentra superpuesto el modelo segmentado por la técnica.

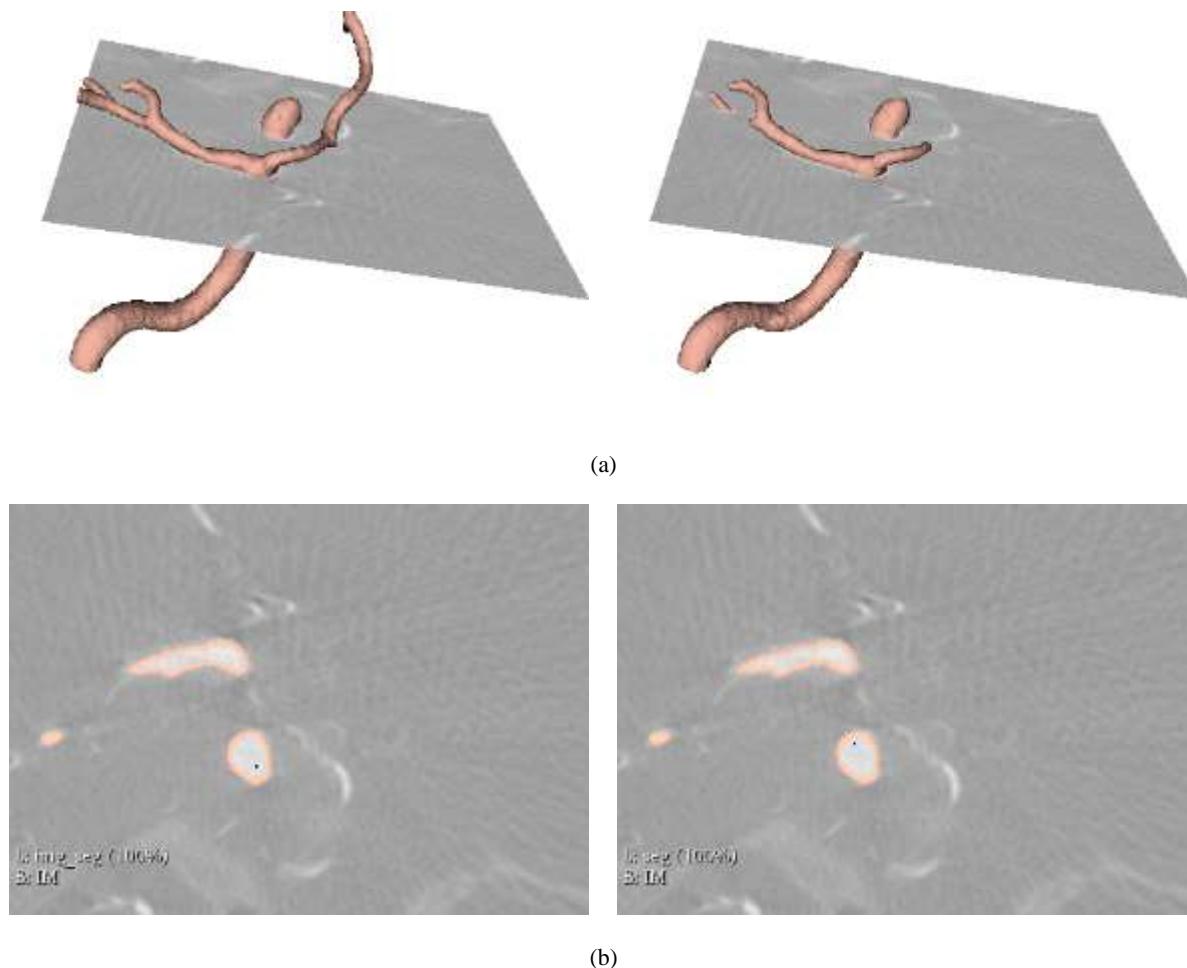


Figura 6. Visualización de la segmentación realizada mediante la técnica *threshold level set*. En (a) se puede observar como varía la detección de la red vascular con un cambio en la posición de la semilla de inicialización, utilizando los mismos parámetros de ajuste. En (b) se observa únicamente el cambio en la posición de la semilla dentro del saco del aneurisma.

fehacientemente que los modelos geométricos provistos por la base de datos presentan falencias.

A partir del estudio propuesto podemos concluir que las técnicas *fuzzy* presentan un gran potencial para desarrollar herramientas computacionales que permitan cuantificar el riesgo de ruptura de aneurismas.

De cara a investigaciones futuras algunas de las posibles líneas de trabajo para continuar y mejorar los resultados obtenidos van ser en concreto, continuar con la adquisición de un número mayor de pacientes, realizar un análisis de los descriptores morfométricos de la red vascular arterial circundante al aneurisma obtenidos mediante las técnicas de segmentación ya implementadas y realizar un cálculo de la dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés) de la hemodinámica.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y por los subsidios M028-2016 SECTyP-UNCuyo, L017-2016 SECTyP-UNCuyo, L042-2016 SECTyP-UNCuyo, PICTO-2016-0054 UNCuyo-ANPCyT y PIP 112 201301 00256 CONICET

6. Referencias

Organización Mundial de la Salud (25 de Julio de 2015). Obtenido de World Health Organization: <http://www.who.int/about/es>.

Dirección de Estadísticas e Información de Salud (DEIS). *Agrupamiento de causas de mortalidad por provincia de residencia, edad y sexo*. Boletín 153. Ministerio de Salud, Presidencia de la Nación.

Fundación para la Cobertura del Aneurisma Cerebral (Fucac), (2017). <http://fucac.org>.

Bahit MC, Coppola ML, Riccio PM, Cipriano LE, Roth GA, Lopes RD, Feigin VL, Borrego Guerrero B, De Martino M, Díaz A, et al. (2016). *First ever stroke and transient ischemic attack incidence and 30 day case fatality rates in a population based study in argentina*. Stroke, 47(6):1640–1642.

De Rooij, N.K., Linn, F.H., van der Plas, J.A., Algra, A., Rinkel, G.J. (2007). *Incidence of subarachnoid haemorrhage: a systematic review with emphasis on region, age, gender and time trends*. J Neurol Neurosurg Psychiatry; 78: 1365-1372.

Grandin CB, Cosnard G, Hammer F, Duprez TP, Stroobandt G, Mathurin P, (2000). *Vasospasm after subarachnoid hemorrhage, diagnosis with MR angiography*. Am J Neuroradiol; 21: 1611-1617.

Ingall, T.J., Whisnant, J.P., Wiebers, D.O., O’Fallon, W.M. (1989). *Has there been a decline in subarachnoid hemorrhage mortality?* Stroke; 20: 718-724.

Ingall, T.J. Wiebers, D.O., (1993). *Natural history of subarachnoid hemorrhage*, in Whisnant JP (ed): Stroke: Populations, cohorts, and clinical trials. Boston, Mass, ButterworthHeinemann Ltd. N Engl J Med 1978; 299:116-122

Sacco, S., Totaro, R., Toni, D., Marini, C., Cerone, D., Carolei, A., (2009). *Incidence, case-fatality and 10-year survival of subarachnoid hemorrhage in a population-based registry*. Eur Neurol; 62: 155- 160

AneuriskWeb project website, 2012. <http://ecm2.mathcs.emory.edu/aneuriskweb>. Emory University, Department of Math&CS.

Wardlaw JM y White PM. (2000). *The detection and management of unruptured intracranial aneurysms*. Brain, 123(2):205–221.

Vlak MH, Algra A, Brandenburg R, Rinkel GJ, (2011). *Prevalence of unruptured intracranial aneurysms, with emphasis on sex, age, comorbidity, country, and time period: a systematic review and meta-analysis*. Lancet Neurology; 10:626–636.

Etminan, Nima, Rinkel, Gabriel J, (2016). *Unruptured intracranial aneurysms: development,*

rupture and preventive management. Nature Reviews Neurology Online. Vol: 12, 699.

Brown, Robert D et al. (2014). *Unruptured intracranial aneurysms: epidemiology, natural history, management options, and familial screening*. The Lancet Neurology, Volume 13, Issue 4, 393 – 404.

Ishibashi T, Murayama Y, Urashima M, et al. (2009). *Unruptured intracranial aneurysms: incidence of rupture and risk factors*. Stroke; 40:313–316.

Wiebers DO, Whisnant JP, Huston J III, et al. (2003). *Unruptured intracranial aneurysms: natural history, clinical outcome, and risks of surgical and endovascular treatment*. Lancet; 362:103–110.

Huang J y Van Gelder JM, (2000). *The probability of sudden death from rupture of intracranial aneurysms: a meta-analysis*. Neurosurgery, 51(5):1101–1107.

Lindgren V, Koivisto T, Björkman J, Von und zu Fraunberg M, Helin K, Jääskeläinen JE, Frösen J. (2016). *Irregular shape of intracranial aneurysm indicates rupture risk irrespective of size in a population based cohort*. Stroke, 47(5):1219–1226.

Van Rooij WJ y Sluzewski M. (2006). *Procedural morbidity and mortality of elective coil treatment of unruptured intracranial aneurysms*. American Journal of Neuroradiology, 27(8):1678–1680.

Radaelli AG, Bogunović H, Villa Uriol MC, Cebra JR, Frangi AF. (2015) *Image based haemodynamics simulation in intracranial aneurysms*. In Handbook of Biomedical Imaging, pages 199–217. Springer.

Kayembe KN, Sasahara M, Hazama F. (1984). *Cerebral aneurysms and variations in the circle of Willis*. Stroke, 15(5):846–850.

Forget Jr TR, Benitez R, Veznedaroglu E, Sharan A, Mitchell W, Silva M, Rosenwasser RH. (2001). *A review of size and location of ruptured intracranial aneurysms*. Neurosurgery, 49(6):1322– 1326.

Metcalf RW, (2003). *The promise of computational fluid dynamics as a tool for delineating therapeutic options in the treatment of aneurysms*. American journal of neuroradiology, 24(4):553–554.

Millán D, DempereOMarco L, Pozo JM, Cebal JR, Frangi AF, (2007). *Morphological characterization of intracranial aneurysms using 3D moment invariants*. IEEE transactions on medical imaging, 26(9):1270–1282.

Piccinelli M, Veneziani A, Steinman A, Remuzzi A, and Antiga L. (2009). A framework for geometric analysis of vascular structures: application to cerebral aneurysms. IEEE Trans Med Imaging; 28(8):1141–55.

Hanqing Tan, Huiyan Jiang, Aoshuang Dong, Benqiang Yang, Libo Zhang, (2014). *C-V level set based cell image segmentation using color filter and morphology*. Information Science Electronics and Electrical Engineering (ISEEE). International Conference on, vol. 2, pp. 1073-1077.

Kass M, Witkin A, and Terzopoulos D. (1998). *Snakes: Active contour models*, *Int. J. Comput. Vision*, vol. 1, no. 4, pp. 321–331.

Osher S and Sethian JA, (1988). *Fronts propagating with curvature- dependent speed: Algorithms based on hamilton-jacobi formulations,*” *J. Comput. Phys.*, vol. 79, no. 1, pp. 12–49.

Aja-Fernández S, Curiale AH, Vegas-Sánchez-Ferrero G, (2015). *A local fuzzy thresholding methodology for multiregion image segmentation*. In Knowledge-Based Systems, es 1-12, ISSN 0950-7051.

Curiale AH., Colavecchia FD, Kaluza P, Isoardi RA, Mato G, (2017). *Automatic Myocardial Segmentation by Using A Deep Learning Network in Cardiac MRI*. Eprint arXiv: 1708.07452.

Wang, Liansheng, et al. *Structure Fusion for Automatic Segmentation of Left Atrial Aneurysm Based on Deep Residual Networks*. International Workshop on Machine Learning in Medical Imaging. Springer International Publishing. Springer International Publishing, Cham, 262-270.

Sørensen, T. (1957). *A method of establishing groups of equal amplitude in plant sociology based on similarity of species and its application to analyses of the vegetation on Danish commons*. Kongelige Danske Videnskaberne Selskab. 5 (4): 1-34.

Mendel J.M, (1995). *Fuzzy logic systems for engineering: a tutorial*, Proc. IEEE 83 (3) 345–377.

Lecun Y, Bottou L, Bengio Y, and Haffner P, (1998). *Gradient-based learning applied to document recognition*. *Proceedings of the IEEE*. 2278 – 2324.

Litjens G, Kooi T, Bejnordi BE, Setio AAA, Ciampi F, Ghafoorian M, Van der Laak JA, Van Ginneken B, and Sánchez CI. (2017). *A survey on deep learning in medical image analysis*. Eprint arXiv: 1702.05747.

14TCQ. Mezcla óptima de fuentes de mineral en una operación minera utilizando técnicas multiobjetivo y un algoritmo genético modificado

Mine-to-mill multi-objective optimal blending with technical and economic constraints using a modified genetic algorithm.

Marina E. Romero¹, Daniel O. Chuk¹, Gustavo Rodriguez M.¹, Luis V. Gutierrez¹, Juan P. Gil¹

¹Universidad Nacional de San Juan – Facultad de Ingeniería - Instituto de Investigaciones Mineras
Dirección de e-mail: mromero@unsi.edu.ar

Resumen

En minería se han utilizado eficazmente las técnicas de optimización multiobjetivo en la planificación de minas a cielo abierto. Sin embargo, este tipo de técnicas se incorporan más lentamente en la planificación de las operaciones en conjunto de mina – planta, en donde el proceso de una molienda óptima es fundamental para la obtención del mineral. Dentro de este campo de no se observan contribuciones desde un enfoque multiobjetivo. El presente trabajo de investigación pretende colaborar en ese aspecto con la aplicación de un algoritmo genético multiobjetivo, el cual mediante operaciones genéticas no naturales adicionales pretende contribuir a la solución de este tipo de planteos. Si bien se presenta la implementación del algoritmo para un caso en particular, este resulta fácilmente generalizable. Los resultados obtenidos en esta investigación muestran la eficiencia del procedimiento, resultando así también una mejora significativa en el Valor de Rédito Económico esperado.

Palabras clave: Operación Minera – Mezcla - Optimización – Algoritmo Genético Multiobjetivo.

Abstract

The Optimisation techniques have been used effectively in the open pit mine planning. However, they are incorporated more slowly in the optimal solution of mine-to-mill blending. Specifically, no contributions are observed from the multi-objective approach. This work shows the application of a multi-objective genetic algorithm with additional non - natural genetic operations to the solution of this problem. The implementation of the algorithm in a particular case, but easily generalizable, is presented. The results shown show the efficiency of the procedure, with significant improvements in the Net Present Value.

Keywords: Blending, Mine-to-mill Optimisation, Multi-objective Genetic Algorithm, Net Present Value

1. Introducción

Desde que Lerchs y Grossman (1965) publicaron su método de explotación óptimo de un *Open pit* (rajo abierto) basado en métodos de programación dinámica, ha habido un interés creciente en la industria minera por los métodos que maximizan o minimizan un determinado objetivo técnico o económico. Las soluciones a este tipo de problema, generalmente son conocidas como "*planificación minera*", y han ido evolucionando junto con el desarrollo de las técnicas de optimización computacional en los últimos años. En este sentido, mientras que algunos autores como Gershon (1987) argumentan que los métodos de optimización matemática no deben ignorar la heurística tradicional utilizada por los planificadores de minas, la mayoría de las soluciones formulan el problema como MILP, *Programación Lineal de Entero Mixto*

(Askari - Nasab *et al.*, 2010), utilizando con frecuencia el software comercial *CPLEX* (IBM, 2017). Siendo casi siempre el objetivo de la optimización, el de maximizar el Valor del Rédito Económico (Asad y Topal, 2011) que se espera obtener del proceso. Otros enfoques han utilizado métodos de ramificación y corte (Caccetta y Hill, 2003), algoritmos genéticos (Ataei y Osanloo, 2003) y métodos de control predictivo (Goodwin *et al.*, 2006). Dimitrakopoulos (2011) también advierte que las imprecisiones en las estimaciones geológicas pueden causar grandes variaciones en el Valor Actual Neto VAN de un proyecto de explotación a cielo abierto (open pit), para lo cual propone un enfoque que integre dos elementos: la simulación estocástica y la optimización estocástica.

Esta investigación, está orientada a un problema relacionado, pero de desarrollo posterior en la

academia. Se pretende obtener la mezcla óptima de la producción minera, lo cual involucra la mezcla de diferentes fuentes de mineral, a cielo abierto, subterráneas y reservas, así como varias plantas de tratamiento y diferentes productos. Las formulaciones más simples de optimización de mezcla (blending) se basan en programación lineal (Chanda y Dagdelen, 1995), pero esencialmente es un problema de optimización combinatoria no lineal, que generalmente se resuelve mediante un modelado de un programa no lineal de enteros mixtos (MINLP), como muestran Blom *et al.* (2016) con un algoritmo basado en la descomposición para la programación de minas a cielo abierto con múltiples fuentes de mineral y productos. Actualmente hay software comerciales que realizan este tipo de optimización, como la ley de corte de COMET y el optimizador de programa (Wooller, 2007), pero los fabricantes no brindan demasiados detalles acerca de cómo funcionan internamente.

En el caso particular, de la planificación de producción en la industria extractiva, involucra un gran número de variables que influyen en el beneficio económico: tonelaje y ley de cada pozo, la vida útil de la mina, la capacidad y recuperación de las plantas de tratamiento, los valores de mercado de los minerales a extraer y los costos de extracción, tratamiento, energía, trabajo, venta, etc. Además, existen limitaciones impuestas por factores técnicos y económicos que completan el problema de optimización. Las soluciones a este desafío a veces se centran en el diseño de una política de corte de grado (Nesis, 2017). El objetivo más común de maximizar es el VAN, pero no es el único que se espera optimizar. Es habitual que este objetivo se complemente con algún objetivo de producción en un cierto período. A continuación, se establece un problema con más de un objetivo, de hecho, un problema multiobjetivo.

2. Planteo del Problema

Es habitual resolver este tipo de problemas, optimizando varios objetivos de manera iterativa, tal como lo propone Everett (2010), o incluyendo algunos objetivos tales como la estabilidad de taludes como restricciones del problema (Galić *et al.*, 2009). Pero es difícil de encontrar en la literatura estrictamente soluciones multiobjetivo, tales como la que se aborda en este documento.

El esquema del problema que se plantea, referido a la optimización de la mezcla producida por una operación de mina, previa a su posterior procesamiento, que se desea optimizar se muestra en la siguiente Figura 1.

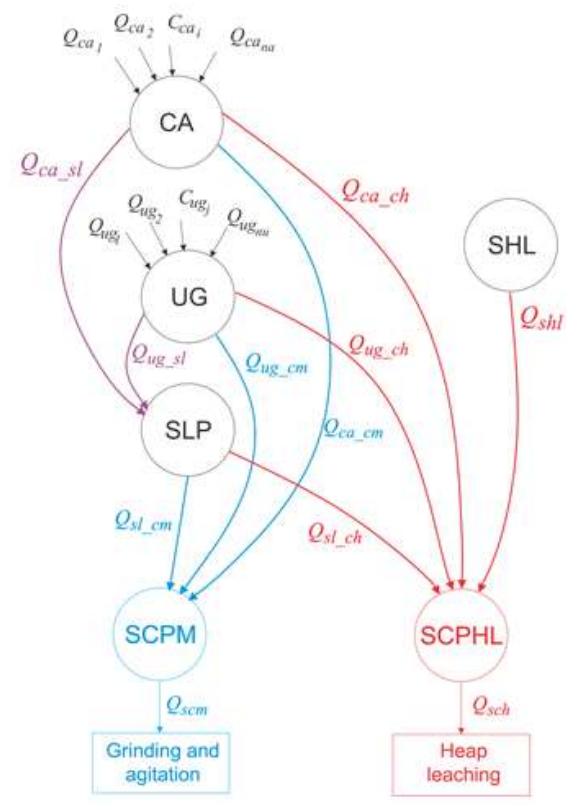


Figura 1: Gráfico del flujo de planta

Se supone que algunos de estos elementos presentan variaciones en cantidades significativas, en las operaciones mineras, lo cual implica:

- Producción de dos o más productos. En el ejemplo que se expone a continuación, se supone que son minerales de oro y plata.
- Tres fuentes de mineral: CA a cielo abierto, combinada con una mina subterránea (Roberts *et al.*, 2013) UG, y un botadero de baja ley SHL.
- Dos plantas de procesamiento: una de molienda y agitación, caracterizada por alta recuperación (R_{mu} y R_{mg} para oro y plata respectivamente) pero una capacidad de tonelaje moderada y otra con un proceso de lixiviación en pilas con características inversas: alta capacidad de tratamiento pero baja recuperación (R_{hu} y R_{hg}).

En este caso el mineral se extrae de:

- **na** venas a cielo abierto (CA) con tasas de producción Q_{cai}
- **nu** vetas de minas subterráneas (UG) con tasas de producción Q_{ugj}
- una pila de escorias de baja ley SHL con una tasa Q_{shl} .

También, existe una reserva SLP, la cual consiste en una pila de acopio, que permite que la producción se establezca a largo plazo.

El mineral de cielo abierto, *CA* se divide en tres flujos:

- *Qca_cm* (alta ley) a una reserva de *SCPM* a corto plazo ubicada antes de la planta de molienda
- *Qca_sl* (ley intermedia) a la pila de *SLP*
- *Qca_ch* (baja ley) a una reserva de *SCPHL* de corto plazo ubicada antes de la planta de lixiviación en pilas.

De manera similar, el mineral extraído de la mina subterránea se divide en:

- *Qug_cm* (alta ley) a *SCPM*
- *Qug_sl* (ley intermedia) a *SLP*
- *Qug_ch* (baja ley) a *SCPHL*

Como *SHL* es un botadero de baja ley, el flujo *Qshl* se envía solo a la planta de lixiviación en pilas. El almacenamiento a largo plazo de *SLP* alimenta ambas plantas de tratamiento a través de *Qsl_cm* y *Qsl_ch*. Los flujos totales a estas plantas son *Qscm* y *Qsch*.

En este ejemplo los flujos tienen una ley *C*, se utiliza el subíndice *u* para el mineral oro y *g* para el mineral plata. Obviamente, las leyes de la mina a cielo abierto, mina subterránea y de la pila de escoria (*Ccaiu*, *Ccaig*, *Cugju*, *Cugjg*, *Cshlu* y *Cshlg*) son los datos de entrada, mientras que los grados de flujos intermedios como *Cug_cmu* y *Cug_cmg* están sujetos a optimización.

A su vez, los flujos de mineral están restringidos por un mínimo y un máximo que dependen de las capacidades de explotación y la vida útil del depósito.

Entonces, el problema de optimización implica dos objetivos: maximizar el VAN al tiempo que se produce una tasa de oro metálico final *Qu* [Oz/mes] lo más cerca posible de un objetivo *QuObj*.

Un razonamiento simple establece que las vetas provenientes de cielo abierto *CA* y de subterráneo *UG*, con altas leyes de mineral, deben derivarse a la planta de molienda y agitación debido a que esta posee una mejor recuperación. Por esta misma razón las vetas de baja ley deben ingresar a la planta de lixiviación en pilas.

Por lo que, el desafío de la optimización se centra entonces, en definir una política para aplicar a aquellas vetas de ley media, es decir establecer qué vetas de *CA* y *UG* formarán los flujos intermedios *Qca_sl* y *Qug_sl* y cuáles serán sus proporciones, y cómo se mezclarán para producir los flujos en las plantas *Qsl_cm* y *Qsl_ch*.

1.1 Optimización Multiobjetivo

La optimización multiobjetivo es una herramienta matemática que nace de la economía pero tiene un uso creciente en todos los campos de la ingeniería, específicamente en el diseño óptimo de procesos unitarios utilizados en las industrias mineras (Chuk *et al.*, 2004) y plantas de procesamiento de minerales (Chuk y Kuchen, 2011).

El problema de la optimización multiobjetivo se puede definir formalmente como:

Encuentre el vector de *n* variables de decisión:

$$\mathbf{x}^* = [x_1^* \ x_2^* \ \dots \ x_n^*]^T \quad (1)$$

Lo cual satisface las *m* restricciones de desigualdad

$$g_i(\mathbf{x}) \geq 0 \text{ para } i=1, 2, \dots, m \quad (2)$$

Las *t* restricciones de igualdad

$$h_i(\mathbf{x}) \geq 0 \text{ para } i=1, 2, \dots, t \quad (3)$$

y optimice (es decir, maximice / minimice) el vector de *q* funciones objetivo

$$f(\mathbf{x}) = [f_1(\mathbf{x}) \ f_2(\mathbf{x}) \ \dots \ f_q(\mathbf{x})] \quad (4)$$

Cuando el problema es mono objetivo, el concepto de óptimo se ve claramente: es el vector que minimiza o maximiza la función objetivo. Pero cuando se tiene más de una función objetivo, el concepto cambia porque es muy probable que las funciones objetivas compitan entre sí. Esto significa que no será posible encontrar un óptimo, por lo tanto, se tiene que elegir una solución de compromiso o un grupo de soluciones óptimas. Dentro de este contexto, se pueden definir tres conjuntos de vectores:

- Un conjunto universal \mathcal{F} , que incluye todos los valores posibles de *x*, factibles e inviábiles.
- El conjunto de soluciones factibles *S*, un subconjunto de \mathcal{F} que comprende todos los valores de *x* que cumplen las condiciones restrictivas (2) y (3).
- El conjunto de soluciones óptimas de vectores \mathbf{x}^* .

Conjunto óptimo de Pareto

El concepto de óptimo en un marco multiobjetivo fue propuesto por Francis Isidro Edgeworth en 1881 y luego generalizado por Vilfredo Pareto en 1896. Establece que un vector de variables de decisión x^* " \in " S , es óptimo en el sentido de Pareto, si no hay otro vector $x \in S$ tal que:

$$f_i(x) \leq f_i(x^*) \text{ para } i=1,2, \dots, q$$

$$f_i(x) < f_i(x^*) \text{ para al menos un valor } j$$

Expresado de otra manera, x^* es óptimo en el sentido de Pareto, si no hay un vector factible de variables de decisión $x \in S$ que pueda disminuir algún criterio, sin causar un aumento simultáneo en al menos otro objetivo. En este sentido, no puede haber una sola solución, sino más bien un conjunto de soluciones denominadas **Pareto Optimal Set** X_P .

Entonces, un vector x^* que pertenece al conjunto óptimo de Pareto se establece como "preferible" o "dominante" ante un vector x que no pertenece al conjunto de Pareto. Los vectores x^* , correspondientes a las soluciones incluidas en el conjunto óptimo de Pareto se denominan, por lo tanto, "no dominados" o "no inferiores". La representación gráfica de las funciones establecidas, cuyos vectores no dominados pertenecen al conjunto óptimo de Pareto se denomina *perfil de Pareto*. En la Figura 2 a continuación, se ilustra mediante un gráfico un caso de dos variables de decisión y dos funciones objetivo.

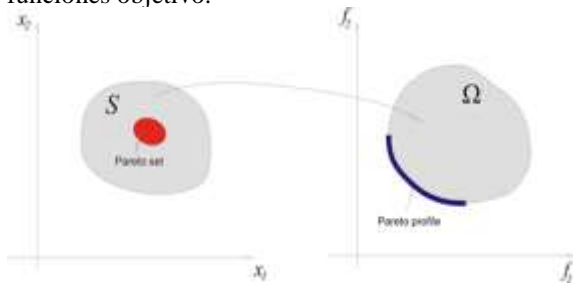


Figura 2: Mapeo de variables de decisión en funciones objetivo.

Aquí se observan como las funciones de evaluación, mapean las soluciones factibles establecidas en S en un espacio Ω , y el Conjunto óptimo de Pareto en el perfil Pareto.

1.2 Elección de la solución optima

Debido a que existe un conjunto de soluciones en lugar de una solución única, el usuario de un algoritmo multiobjetivo, debe elegir un individuo de

ese conjunto que generalmente se conoce como la "solución preferida". Esto generalmente se hace, aunque no siempre, seleccionando al individuo que minimiza la proximidad de sus funciones de evaluación a un vector ideal f^* (Blasco *et al.*, 2008), definido como el vector conformado por el óptimo de cada función objetivo, considerada independientemente:

$$f^* = [f_1^* \ f_2^* \ \dots \ f_q^*] \quad (5)$$

Si esta distancia se calcula mediante la norma 2 de las funciones normalizadas (Chuk, 2012):

$$d_2(x) = \left\| \frac{f_n(x)}{f_n^*} - \frac{f_n(x^*)}{f_n^*} \right\|_2 \quad (6)$$

Entonces la solución preferida x_p^* es:

$$x_p^* = \left\{ x \in S / d_2(x) = \min(d_2(X_p)) \right\} \quad (7)$$

1.3 Algoritmo genético multiobjetivo con operaciones genéticas no naturales adicionales

En este trabajo ha sido utilizado, una variante del Algoritmo Genético de Clasificación No Dirigida II **NSGA II**, propuesto por Deb et al. (2002). Este es un reconocido y altamente eficiente Algoritmo Evolutivo Multiobjetivo **MOEA** (Coello Coello et al., 2002).

Para aumentar la velocidad de convergencia del algoritmo, se proponen dos operaciones genéticas no naturales. Estas también están inspirados en el mundo biológico, pero con intervención externa: selección forzada y manipulación genética. Estas operaciones adicionales se realizan cada g generaciones del algoritmo genético estándar, modificando externamente el proceso de selección natural para generar un individuo de características especiales que se convierte en el vector de inicio del siguiente ciclo de generaciones de selección natural.

Selección forzada

Esta operación biológicamente, se identifica con una especie de eugenesia o darwinismo social (Bergman, 2011), donde se aíslan algunos individuos de una población con características particulares para que puedan reproducirse y desarrollar una variante de la especie original. Aplicando este principio al algoritmo utilizado, significa que después de un cierto número de generaciones g en las que ocurre la selección natural tradicional, se selecciona un subconjunto de individuos pertenecientes al universo S que tienden a cumplir ciertas características

particulares y que pueden o no superponerse con cualquiera de las funciones de evaluación.

La siguiente expresión, muestra que la función de selección forzada f_f opera en el conjunto óptimo X_p , para encontrar una solución óptima \mathbf{x}_{pf}^* o un subconjunto X_{pf} de estas soluciones.

$$X_{pf} = \left[\mathbf{x}_{pf}^* / \mathbf{x}_{pf}^* = f_f (X_p) \right] \quad (8)$$

Manipulación genética

Así como, la tecnología biológica actual permite modificar algún gen específico de un individuo para lograr alguna característica particular, por ejemplo, la resistencia a plagas en un cultivo; un operador computacional de manipulación genética f_m se define de manera que, a partir de un individuo determinado \mathbf{x} , genere un nuevo individuo con alguna mejora \mathbf{x}_m :

$$\mathbf{x}_m = f_m (\mathbf{x}) \quad (9)$$

Si la manipulación genética se realiza en un individuo que ya ha pasado por el proceso de selección natural asistido por selección forzada (8), los resultados serán:

$$\mathbf{x}_{pfm}^* = f_m (\mathbf{x}_{pf}^*) \quad (10)$$

Se genera entonces un nuevo conjunto X_{pfm} , donde cada individuo seleccionado \mathbf{x}_{pf}^* es reemplazado por su versión genéticamente mejorada \mathbf{x}_{pfm}^* .

1.4 Modelo Matemático

Para realizar el cálculo de la función óptima, se necesita un modelo matemático del proceso a optimizar. Solo a modo de ejemplo, el flujo Q_{ca_cm} que sale de cielo abierto (CA,) va directamente al proceso de molienda, debido a que posee las vetas de alta ley:

$$Q_{ca_cm} = \sum_{cml}^{cmh} Q_{cai} \quad (11)$$

En la ecuación (11), cml y cmh son identificadores entre 1 y na , seleccionados por el algoritmo de optimización para elegir aquellas vetas de mayor ley. Así el cálculo de calificación para cada metal es:

$$C_{ca_cm} = \frac{\sum_{cml}^{cmh} C_{cai} Q_{cai}}{\sum_{cml}^{cmh} Q_{cai}} \quad (12)$$

Los otros flujos intermedios, se calculan de forma análoga. La pila de SLP a largo plazo se modela en

estado estacionario, es decir, se estabiliza a largo plazo, de modo que:

$$Q_{ca_sl} + Q_{ug_sl} = Q_{sl_cm} + Q_{sl_ch} \quad (13)$$

La combinación del SLP, se realiza definiendo dos proporciones α_{ca} y α_{ug} entre 0 y 1 de tal manera que:

$$Q_{sl_cm} = \alpha_{ca} Q_{ca_cl} + \alpha_{ug} Q_{ug_sl} \quad (14)$$

$$Q_{sl_ch} = (1-\alpha_{ca}) Q_{ca_sl} + (1-\alpha_{ug}) Q_{ug_sl}$$

La producción final de un metal dado, por ejemplo oro, se da por la suma:

$$Q_u = Q_{scm} C_{scmu} R_{mu} + Q_{sch} C_{schu} R_{hu} \quad (15)$$

El NPV de todo el proceso, en un determinado lapso de tiempo, se calcula como:

NPV =

$$Q_{scm} [C_{scmu} R_{mu} (Cot_u - SC_u) + C_{scmg} R_{mg} (Cot_g - SC_g) - PC_m] + Q_{sch} [C_{schu} R_{hu} (Cot_u - SC_u) + C_{schg} R_{hg} (Cot_g - SC_g) - PC_h] \quad (16)$$

Siendo Cot_u y Cot_g las cotizaciones de los metales en el mercado, SC_u y SC_g los costos de venta en el mercado y PC_m y PC_h los costos de procesamiento.

1.5 Cálculo de la optimización

El diseño del procedimiento de optimización, requiere de la formulación de los elementos (1) a (4) que definen la optimización multiobjetivo, incluidas las operaciones genéticas no naturales, estos son:

- El vector (1) de las variables de decisión \mathbf{x} , el cual se compone de los siguientes elementos:
 - El flujo na proveniente del open Q_{cai} ,
 - El flujo de mina subterránea nu Q_{ugj}
 - Una estructura de clasificación de los flujos de ambas fuentes, en conjuntos de vetas de grado alto, medio y bajo.
 - El flujo proveniente de las escorias Q_{shl}
 - Las proporciones de mezcla α_{ca} y α_{ug} que entran en la pila de almacenamiento a largo plazo SLP.

➤ Las restricciones (2) se definen como: (21)

- a) Restricciones de ingeniería:
 1. Límites de búsqueda de los valores mínimos y máximos para los flujos de mineral Q_{cai} , Q_{ugj} y Q_{sch} .
 2. Límites para las velocidades de alimentación de flujo de las plantas Q_{scm} y Q_{sch} , ajustadas a las capacidades de tratamiento máximas Q_{scmb} y Q_{schb} .
- b) Una restricción económica, a saber, que los activos financieros relacionados con el volumen de metal acumulado en la pila SLP a largo plazo no caigan por debajo de un cierto nivel ΔA_{sl} definido en un lapso de tiempo. Esto se expresa como:

$$Q_{sl_cm} [C_{sl_cmu} Cot_u + C_{sl_cmg} Cot_g] + Q_{sl_ch} [C_{sl_chu} Cot_u + C_{sl_chg} Cot_g] - Q_{ca_sl} [C_{ca_slu} Cot_u + C_{ca_slg} Cot_g] - Q_{ug_sl} [C_{ug_slu} Cot_u + C_{ug_slg} Cot_g] < \Delta A_{sl} \quad (17)$$

➤ El vector (4) de las funciones objetivo $f(x)$ contiene cuatro elementos:

1. Una función de evaluación destinada a obtener el mayor beneficio posible del VAN, definido en (16). Como el algoritmo utilizado minimiza las funciones en lugar de maximizar, se usa el valor inverso o negativo:

$$f_1(x) = 1/NPV \text{ o} \\ f_1(x) = -NPV \quad (18)$$

2. Una función diseñada para llevar el producto de metal Q_u definido en (15) lo más cerca posible de un objetivo de producción Q_{uObj} :

$$f_2(x) = (Q_u - Q_{uObj})^2 \quad (19)$$

3. Y finalmente, dos funciones que apuntan a aprovechar al máximo las capacidades de tratamiento Q_{scmb} y Q_{schb} , máximas de las plantas de lixiviación y lixiviación en pilas.

$$f_3(x) = (Q_{scm} - Q_{scmb})^2 \quad \forall Q_{scm} \leq Q_{scmb} \\ f_3(x) = \infty \quad \forall Q_{scm} > Q_{scmb} \\ f_4(x) = (Q_{sch} - Q_{schb})^2 \quad \forall Q_{sch} \leq Q_{schb} \\ f_4(x) = \infty \quad \forall Q_{sch} > Q_{schb} \quad (20)$$

Los objetivos (19) y (20) podrían haberse formulado como restricciones de igualdad de tipo (3), pero esto generalmente reduce la flexibilidad del cálculo del algoritmo genético y genera un conjunto de Pareto óptimo muy pequeño. En este trabajo se prefiere el uso de un conjunto más amplio y luego aplicarle las operaciones genéticas no naturales definidas en la sección 4:

$$x_{pi}^* = x^* \in X_p / f_2(x^*) \cong \min(f_2(x^*)) \quad Q_{scm}(x^*) \leq Q_{scmb}$$

La operación de manipulación genética, realiza un ajuste de todos los flujos minados de tal manera que se garantice el máximo uso de ambas plantas de tratamiento:

$$x_{pfm}^* = f_m(x_{pf}^*) / Q_{scm}(x_{pf}^*) = Q_{scmb} Q_{sch}(x_{pf}^*) = Q_{schb} \quad (22)$$

El pseudocódigo del algoritmo genético multiobjetivo, modificado con operaciones genéticas no naturales es el siguiente:

- Definir población inicial
- Lazo
 - Se ejecuta el algoritmo genético estándar por g generaciones \rightarrow Conjunto óptimo de Pareto X_p .
 - Selección forzada: Se exige una población intermedia X_{pf} que incluye los individuos x_{pf}^* que cumplen la condición (21).
 - Manipulación genética: Se obtiene una nueva población intermedia X_{pfm} mediante la operación de manipulación (22) de la población X_{pf} .
 - Se selecciona el individuo inicial de la próxima ejecución del lazo: $x_p^* = x_{pfm}^* \in S / d_2(x_{pfm}^*) = \min(d_2(X_{pfm}))$
- Se repite el lazo hasta que se cumpla algún criterio.
- Por minimización de d_2 se selecciona una elite del último Conjunto óptimo de Pareto, y se lo presenta al operador.

3. Resultados y Discusión

Aunque el enfoque basado en un algoritmo genético, posee un componente aleatorio el algoritmo encuentra soluciones consistentes, siempre mejorando las propuestas iniciales hechas por planificadores humanos expertos. El sistema de optimización ha sido probado en una operación minera de la República Argentina que no puede darse a conocer debido al acuerdo de confidencialidad.

Para demostrar el rendimiento del algoritmo propuesto, se evalúa un caso prototípico, teniendo en cuenta 20 vetas de mineral provenientes de mina a cielo abierto y 10 vetas provenientes de mina subterránea. Estas poseen leyes minerales entre 2 y 13gr/tn. Para la comprobación de sus resultados, un planificador experimentado, diseñó una combinación inicial de variables de decisión que resultan en una producción de oro de 11858Oz/mes y un VAN de

8366500U\$S/mes. Al proponer al algoritmo una producción de $Q_{uObj} = 125000\text{Oz/mes}$, este ofrece un conjunto óptimo de soluciones cuyos 10 mejores individuos se muestran numerados en el plano de producción de VPN de la figura 3 que se muestra a continuación. En esta figura podemos observar un VAN promedio de 8975000 U\$S/mes.

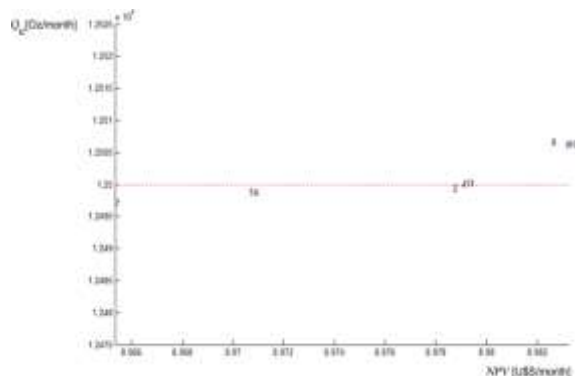


Figura 3: Conjunto óptimo de Pareto con objetivo $Q_{uObj} = 125000\text{Oz/mes}$, línea punteada

Un operador puede seleccionar manualmente una solución que produzca estrictamente el flujo de metal solicitado por Q_{uObj} , visto anteriormente. Pero mejor aún es uno que logre una producción y un VAN alto, como el N° 10, propuesto por el algoritmo. En este tipo de procesos, las mejoras típicas están entre 0,5% y 5% en producción y VAN.

Por lo que se concluye que el concepto multiobjetivo del algoritmo, permite resolver de una manera poderosa y efectiva el problema de la mezcla en este tipo de operaciones mineras, proponiendo soluciones adecuadas en la mezcla de las vetas y el paso de las mismas al proceso de conminución. Siendo esta además, una operación en la que hay varios objetivos que compiten entre sí. Este enfoque, permite agregar de una manera sencilla otros objetivos técnicos o económicos que pueden desear lograrse y aún no incluidos.

4. Próximos desarrollos

Se pretende a partir de estos primeros resultados obtenidos, desarrollar también planificación de mina a largo plazo haciendo uso del concepto de supervisión predictiva. La cual en combinación con este tipo de desarrollo sería una forma óptima de lograr diversos objetivos tanto económicos como técnicos planificados a lo largo del tiempo.

5. Referencias

Asad, M.W.A. and Topal, E. (2011) 'Net present value maximization model for optimum cut-off grade policy of open pit mining operations', J. S. Afr. Inst. Min. Metall, Vol.111 No.11.

Askari-Nasab, H., Awuah-Offei, K. and H. Eivazy (2010) 'Large-scale open pit production scheduling using Mixed Integer Linear Programming', International Journal of Mining and Mineral Engineering, Vol. 2 No. 3, pp. 185-214.

Ataei, M., and Osanloo, M. (2003) 'Using a combination of genetic algorithm and the grid search method to determine optimum cutoff grades of multiple metal deposits', International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment, Vol. 18 No. 1, pp. 60-78.

Bergman, J. (2011) *The Dark Side of Charles Darwin, A Critical Analysis of an Icon of Science*, New Leaf Publishing Group.

Blasco, X., Herrero, J.M., Sanchos, J. and Martínez, M. (2008) 'A new graphical visualization of n-dimensional Pareto front for decision-making in multiobjective optimization'. Information Sciences, No. 178, pp. 3908-3924.

Blom, M.L., Pearce, A.R. and Stuckey, P.J. (2016) 'A Decomposition-Based Algorithm for the Scheduling of Open-Pit Networks Over Multiple Time Periods'. Management Science. Published online in Articles in Advance 08 Jan 2016. <http://dx.doi.org/10.1287/mnsc.2015.2284>

Caccetta, L., and Hill, S. P. (2003) 'An application of branch and cut to open pit mine scheduling'. Journal of Global Optimization, No. 27, pp. 349-365.

Chanda, E.K.C. and K. Dagdelen (1995) 'Optimal blending of mine production using goal programming and interactive graphics systems'. International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment, No. 9, pp. 203-208.

Chuk, O.D. (2012) *Supervisión predictiva con optimización multiobjetivo*. Editorial EFU.

Chuk, O.D. and Kuchen, B.R. (2011) 'Supervisory control of flotation columns using multi-objective optimization', Minerals Engineering, Vol. 24 No. 14, pp. 1545-1555.

Chuk, O.D., Gutierrez, L.V. and Gil, J.P. (2004) '*Cálculo óptimo de hidrociclones por medio de algoritmos genéticos*'. VII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Buenos Aires.

Coello Coello, C.A., Van Veldhuizen, D.A. and Lamont, G.B. (2002) *Evolutionary Algorithms for Solving Multi-Objective Problems*. Kluwer Academic Publishers.

Deb, K., Pratap, A., Agarwal, S. and T. Meyarivan (2002) '*A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II*'. IEEE Trans. on EC., No. 6, pp. 182–197.

Dimitrakopoulos, R. (2011) '*Strategic mine planning under uncertainty. Stochastic optimization for strategic mine planning: a decade of developments*'. Journal of Mining Science, Vol. 47, No. 2.

Donoso, Y., Fabregat, R. (2007) *Multi-Objective Optimization in Computer Networks Using Metaheuristics*. Auerbach Publications.

Everett, J.E. (2010) '*Simulation Modeling of an Iron Ore Operation to Enable Informed Planning*'. *Interdisciplinary Journal of Information, Knowledge, and Management*, No. 5, pp. 101-114.

Galić, I., Jakonvić, B., Mrakovčić, I., (2009) '*An another way for open pit mine design optimization – Floating slopes method*', Rudarsko-geološko-naftni zbornik, Vol. 21, pp. 103-111.

Gershon, M. (1987) '*Heuristic approaches for mine planning and production scheduling*', International Journal of Mining and Geological Engineering, No. 5, pp. 1-13.

Goodwin, G.C., Serona, M.M., Middleton, R.H., Zhanga, M., Hennessy, B.F., Stone, P.M. and Menabdeb, M. (2006) '*Receding horizon control applied to optimal mine planning*'. Automatica, No. 42, pp. 1337 – 1342.

IBM (2017) IBM ILOG CPLEX Optimization Studio for Matlab V.12 R.7 User's manual. IBM Corporation.

Lerchs, H. and Grossman, I. F. (1965) '*Optimum design of open-pit mines*', The Canadian mining and metallurgical bulletin Vol. 58 (633), pp. 47-54.

Nesis, V.N. (2017) '*Cutoff evaluation practice in short-term gold mine planning*'. Gornyi Zhurnal, No. 4, pp. 43-48.

Roberts, B., Elkington, T., van Olden, K. and Maulen, M. (2013) '*Optimising combined open pit and underground strategic plan*', Mining Technology, Vol. 122 No. 2.

Wooller, R. (2007) '*Optimising multiple operating policies for exploiting complex resource - an overview of the COMET scheduler, Orebody modelling and strategic mine planning*', AusIMM Spectrum Series, Vol, 14, No. 2, pp. 309–316.

15TCQ. Simulación del proceso de combustión del gas natural. Influencia de la altitud.

Simulation of the natural gas combustion process. Influence of altitude.

Gloria Villaflo¹, Graciela Morales², Jorge E. Flores³ y Jorge W. Velasco⁴.

1. Instituto de Beneficio de Minerales. INIQUI-CONICET. Consejo de Investigación (CIUNSa). Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta. villaflo@unsa.edu.ar.
2. INIQUI-CONICET. Consejo de Investigación (CIUNSa). Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta. gmorales@unsa.edu.ar.
3. Instituto de Beneficio de Minerales. Consejo de Investigación (CIUNSa). Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta. jeflores@unsa.edu.ar.
4. Instituto de Beneficio de Minerales. INIQUI-CONICET. Consejo de Investigación (CIUNSa). Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta. inbemi@unsa.edu.ar.

Resumen

En este trabajo se estudia la influencia de la variación de la altura sobre el nivel del mar en la combustión. Como la presión y la temperatura atmosférica disminuyen con el incremento de la altura, se analiza cómo afecta la menor presión parcial de oxígeno en la eficiencia del proceso de combustión y en la contaminación ambiental.

Se realiza la simulación del proceso de combustión de gas natural a través de planillas de cálculo analizando los efectos de la altura sobre la presión atmosférica, la composición de oxígeno y la variación de la temperatura adiabática de llama del gas natural. Se observa que la temperatura adiabática de llama disminuye con la altitud fundamentalmente por el aumento del volumen de los gases de combustión, incrementando en consecuencia el consumo de combustible.

Por otra parte, utilizando el simulador comercial Hysys, se calculan las velocidades de combustión de metano, etano y propano para distintos niveles de altura y valores del coeficiente de exceso de aire, encontrándose que la velocidad de combustión del metano es mayor que la del etano y propano, disminuyendo con la altura y el exceso de aire.

Palabras clave: combustión, altitud, presión, temperatura de llama

Abstract

In this work we study the influence of the variation of height above sea level in combustion. As the pressure and atmospheric temperature decrease with the increase in height, it is analyzed how the lower partial pressure of oxygen affects the efficiency of the combustion process and environmental pollution.

The simulation of the natural gas combustion process is carried out through calculation worksheets analyzing the effects of the height on the atmospheric pressure, the composition of oxygen and the variation of the adiabatic flame temperature of natural gas. It is observed that the adiabatic flame temperature decreases with altitude mainly due to the increase in the volume of combustion gases, thus increasing fuel consumption.

On the other hand, using the commercial simulator Hysys, the combustion rates of methane, ethane and propane are calculated for different height levels and values of the excess air coefficient, finding that the combustion rate of methane is higher than that of ethane and propane, decreasing with height and excess air.

Keywords: combustion, altitude, pressure, flame temperature

1. Introducción

Se realiza la simulación del proceso de combustión de gas natural considerando la variación de las propiedades del aire con la altura y su influencia en el volumen de aire necesario, gases de combustión producidos, temperatura teórica de llama y velocidades de combustión del metano, etano y propano.

La importancia de realizar la simulación del proceso de combustión reside en el hecho de que, sin mayores costos económicos se pueden identificar las variables sensibles de operación y determinar los valores a asignar a las mismas para mejorar el proceso o diseñar uno nuevo. Todo esto teniendo en cuenta tanto la rentabilidad del proceso como así también la preservación del medio ambiente.

La combustión es una reacción química fuertemente exotérmica entre el combustible y el oxígeno del aire, originando calor y gases de combustión. Como el oxígeno utilizado proviene del aire, a los gases de combustión propiamente dichos se le suman el nitrógeno y otros componentes inertes presentes en el aire. Los gases de combustión también pueden contener oxígeno, cuando el aire utilizado se encuentra en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica requerida.

Combustible + O₂ → gases de combustión + calor

Cuando se realiza la combustión a diferentes alturas con respecto al nivel del mar, la presión atmosférica del aire y su concentración de oxígeno disminuyen, requiriendo una mayor cantidad de aire con respecto a la necesaria a nivel del mar e incrementando el contenido de nitrógeno en los gases de combustión.

Velasco *et al.* (2014) encontraron que la velocidad de combustión disminuye con la altura, ocasionando que la liberación del calor generado sea más lenta y con temperaturas de llama menores.

Amell *et al.* (2002) verificaron experimentalmente que la potencia de los quemadores atmosféricos, utilizando combustibles gaseosos, disminuye 1,5% cada 304 m de altura sobre el nivel del mar. También Amell *et al.* (2004) estudiaron la influencia de la altitud sobre la velocidad de deflagración del gas natural, siendo leves las variaciones encontradas.

Lapuerta *et al.* (2006, Parte 1) investigaron el efecto de la altitud sobre la potencia en motores de aspiración natural y sobrealimentados. Observaron que la altitud sobre el nivel del mar modifica tanto las condiciones de combustión como la formación de contaminantes y calcularon el incremento de la

relación de compresión del turbogruppo necesario para compensar la pérdida de potencia con la altitud.

También, Lapuerta *et al.* (2006, Parte 2), analizaron el impacto de la altitud sobre la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x) en motores diesel, tanto de aspiración natural como sobrealimentados. Observaron una disminución de las emisiones de NO_x con la altitud, debido principalmente a la disminución de la temperatura de combustión. Las variaciones observadas sobre el desarrollo de la combustión en los motores turboalimentados fueron mínimas.

Miralles *et al.* (2015) desarrollaron ecuaciones para determinar la pérdida de potencia de motores de combustión interna alternativos a distintas altitudes en función de la relación de compresión del motor y de los exponentes adiabáticos de la mezcla aire-combustible y del aire puro. La pérdida de potencia debido a la altitud es ligeramente menor a mayor relación de compresión.

Agudelo *et al.* (2009) realizaron el diagnóstico del proceso de combustión de un motor diesel de automoción turboalimentado, operando en tres alturas diferentes sobre el nivel del mar y utilizando diesel como combustible. Determinaron que a medida que aumenta la altura sobre el nivel del mar se incrementa la relación combustible/aire y con ello el consumo específico de combustible, la duración de la combustión y la exergía destruida, mientras que el rendimiento térmico efectivo del motor, la presión máxima y la exergía en el cilindro disminuyen.

2. Metodología

Para simular el proceso de combustión del gas natural se utiliza el simulador comercial HYSYS y Planillas de Cálculo. Con el simulador se calculan las propiedades fisicoquímicas del gas natural y del aire, a distintas condiciones de presión y temperatura, seleccionando la ecuación de Peng Robinson como ecuación de estado. Para el cálculo de las velocidades de combustión se propone el siguiente sistema de reacciones linealmente independientes (Villafior, *et al.*, 2008):



2.1 Volumen de aire y de gases de combustión

El aire cumple diversas funciones en el proceso de combustión. Como comburente aporta el oxígeno requerido para la reacción de combustión, que permite liberar la energía almacenada en el combustible en forma de calor. Por otra parte aporta la energía cinética requerida para producir la turbulencia que determina la velocidad de la combustión y la longitud de la llama. Asimismo el aire precalentado puede realizar aporte térmico a la cámara de combustión, recuperando calor de los gases de combustión con el consecuente ahorro de combustible.

En los procesos de combustión se puede considerar que el aire seco, en condiciones normales de 1 atm y 273 K, está compuesto aproximadamente por 21 % en volumen de oxígeno y 79 % de nitrógeno, incluyendo en este último a las pequeñas cantidades de argón, anhídrido carbónico y otros componentes inertes presentes en el mismo.

A partir de la composición del combustible se puede calcular el volumen de aire mínimo o estequiométrico, V_{amin} , y el aire total, V_a , requeridos para la combustión completa de un combustible gaseoso. Asimismo, a partir de dicha composición, se puede calcular el volumen de gases de combustión producidos, V_g (Pocoví *et al.*, 2003). Estos volúmenes se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Volumen de aire y gases de combustión de un combustible gaseoso.

Aire mínimo, V_{amin}	$(4,76 x + 1,19 y) C_xH_y + 2,38 H + 2,38 CO + 4,76 S$ (m^3_N/m^3_N comb)
Aire total, V_a	$n V_{amin}$ (m^3_N/m^3_N comb)
Gases de combustión, V_g	$(x + y/2) C_xH_y + H + CO_2 + CO + S + N + (n-0,21) V_{amin}$ (m^3_N/m^3_N comb.)

C_xH_y , H y CO representan las fracciones en volumen de hidrocarburos, hidrógeno y monóxido de carbono, respectivamente, expresadas en m^3_N de C_xH_y , H o CO por m^3_N de combustible seco, siendo x e y la cantidad de átomos de carbono e hidrógeno en el hidrocarburo y n el coeficiente de exceso de aire.

2.3 Temperatura adiabática de llama

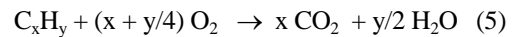
La temperatura adiabática o teórica de llama, T_g , es la máxima temperatura que puede ser alcanzada en una cámara de combustión. Se obtiene cuando el proceso se supone adiabático, es decir que no hay pérdidas de calor desde la cámara de combustión hacia el exterior y el combustible se quema con la cantidad estequiométrica de aire.

$$Fq_i = V_g \int_{T_0}^{T_g} c_{p_g} dT \quad (4)$$

Siendo F el flujo de combustible, q_i el poder calorífico inferior, V_g el volumen de los gases de combustión y c_{p_g} el calor específico medio de los gases de combustión.

2.4 Velocidad de combustión

La reacción de combustión de un hidrocarburo C_xH_y , se representa como:



La reacción química de combustión muestra que para quemar un mol de hidrocarburo puro, C_xH_y , con aire seco en exceso, se necesitan n (x + y/4) moles de oxígeno. En la Tabla 2, se muestran los moles y fracciones molares oxígeno y nitrógeno por cada mol de combustible, alimentados al quemador.

Tabla 2. Moles y fracción molar del combustible, oxígeno y nitrógeno alimentados al quemador.

	Moles	Fracción molar
C_xH_y	1	$1/n_t$
O_2	$n (x + y/4)$	$n (x + y/4)/n_t$
N_2	$\beta n (x + y/4)$	$\beta n (x + y/4)/n_t$
Total, n_t	$1 + n (x + y/4) + \beta n (x + y/4)$	1

β es la relación nitrógeno/oxígeno y n_t el número total de moles.

2.5 Efectos de la altura sobre la presión atmosférica y la composición del aire

La presión atmosférica varía con la altura sobre el nivel del mar, afectando las propiedades del aire. La presión atmosférica, a diferentes alturas sobre el nivel del mar, se calcula como:

$$P = 101325 * e^{-(Ma \frac{g}{R} T)h} \quad (6)$$

donde P (Pa) es la presión atmosférica, Ma es el peso molecular del aire = 0,02896 kg/mol, g = 9,81 m/s², R = 8,313 J/mol K, T la temperatura absoluta en K y h la altura en m.

La variación de la temperatura con la altura está dada por:

$$T = 288,15 - 0,0065 h \quad (7)$$

La variación de presión atmosférica con la altitud afecta la densidad del aire y su composición. La fracción molar de oxígeno en el aire, a diferentes alturas, x_{ox} , puede ser calculada como:

$$x_{\text{ox}} = 0,20946 e^{-gh/RT(M_{\text{ox}}-M_a)} \quad (8)$$

donde M_{ox} es el peso molecular del oxígeno, igual a 0,032 kg/mol.

3. Resultados

Se realizan los cálculos correspondientes a la combustión de gas natural con la composición indicada en la Tabla 3, composición típica del gas natural del norte argentino. Dicha composición está expresada sobre la base de gas seco. Asimismo se calculan las velocidades de combustión para metano, etano y propano, en función de la altura, para aire estequiométrico y distintos valores del coeficiente de exceso, n .

Tabla 3. Composición del gas natural.

Composición	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	N ₂
% Volumen	90,87	6,19	0,27	1,88	0,79

En la Figura 1 se muestra la variación de la presión atmosférica con la altura sobre el nivel del mar, a distintas temperaturas (-10, 0, 10, 20 y 30°C). Se puede observar que para una temperatura de 20°C, la presión atmosférica disminuye con respecto a la del nivel del mar, un 11 % a 1000 m de altura; 37,3 % a 4000 m y 40,8 % a 4500 m.

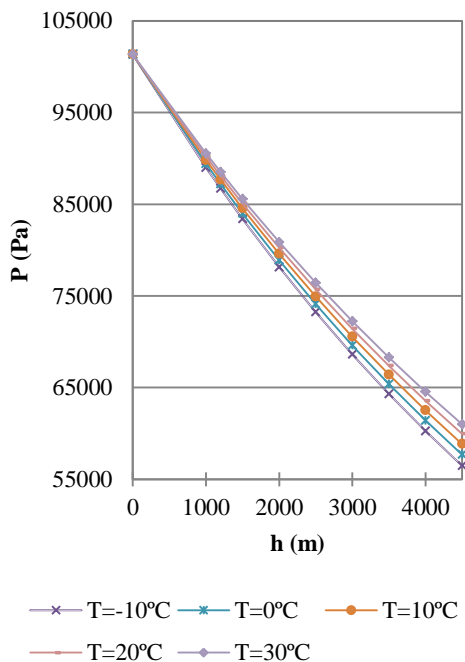


Figura 1. Presión atmosférica a diferentes alturas y temperaturas

En la Figura 2 se presenta la variación del porcentaje de oxígeno en el aire con la altura, calculado

suponiendo comportamiento ideal del aire y una temperatura constante de 20 °C. Se calcula la variación del porcentaje de oxígeno con la temperatura y la altura utilizando la ecuación (7).

Como se puede observar en la figura, la fracción molar de oxígeno (% en volumen) disminuye con la altura, aumentando en consecuencia la fracción molar del nitrógeno.

La concentración de oxígeno varía con la altura sobre el nivel del mar disminuyendo, con respecto a la concentración a nivel del mar, desde un 1,24 % a 1000 m de altura hasta un 4,82 % a 4000 m.

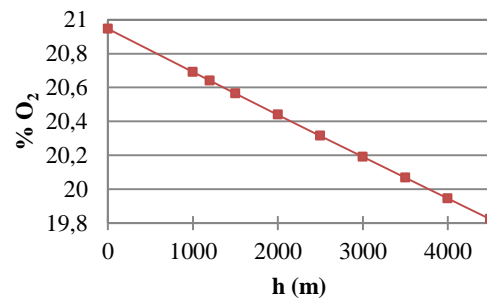


Figura 2. Variación del porcentaje de oxígeno en el aire con la altura

La relación N₂/O₂ aumenta con la altitud, lo que se puede observar en la Figura 3. Aumenta desde 3,8 a 4 desde el nivel del mar hasta 4000 m de altura.

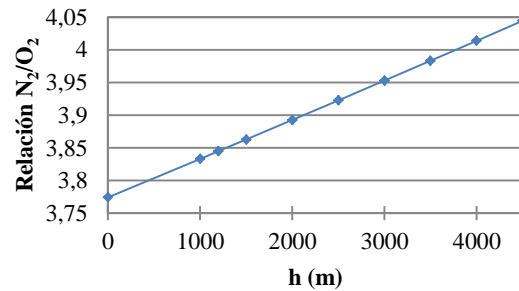


Figura 3. Variación de la relación N₂/O₂ con la altura

En la Figura 4 se muestra la variación de la relación aire a combustible utilizando distintos excesos de aire, n . La combustión en altura requiere mayor cantidad de aire con relación a la necesaria a nivel del mar, incrementando el contenido de nitrógeno presente. Como la temperatura disminuye con la altura, no aumenta la formación de óxidos de nitrógeno, ya que ésta depende tanto de la cantidad de aire como de la temperatura.

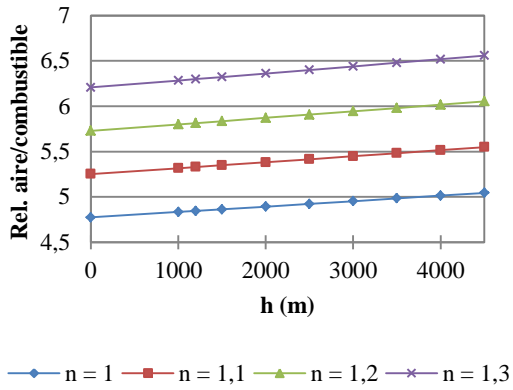


Figura 4. Relación aire a combustible utilizando distintos exceso de aire, n

En las Figuras 5 y 6 se muestra la variación con la altura del volumen de aire necesario para combustión total y del volumen de gases de combustión producidos para distintos excesos de aire, n.

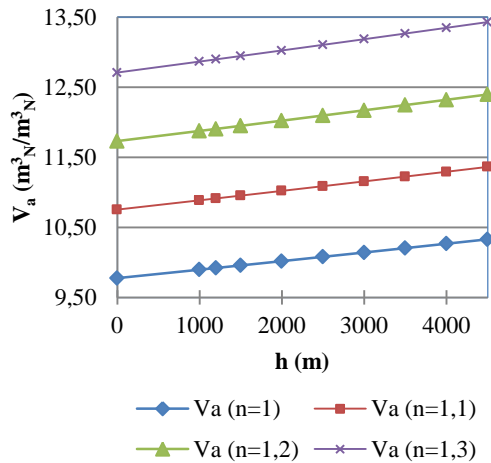


Figura 5. Volumen de aire necesario en función de la altura y n

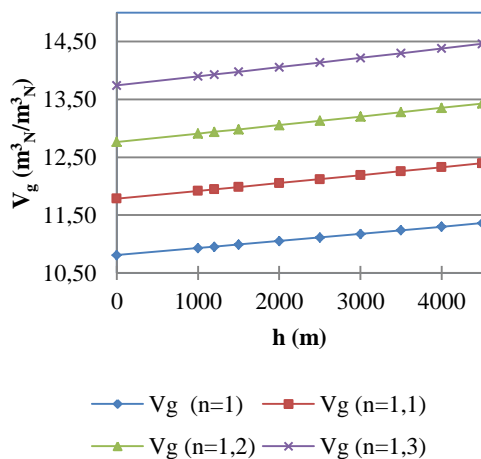


Figura 6. Volumen de gases de combustión producidos en función de la altura y n

En la Figura 7 se muestra la variación de la temperatura adiabática de llama del gas natural, cuya composición se da en la Tabla 3, a una temperatura de 20 °C, considerando aire estequiométrico y distintos excesos de aire (10, 20 y 30 %).

La temperatura adiabática de llama disminuye con la altura, pero este efecto es menor que la disminución que se observa con el exceso de aire utilizado, ya que éste aumenta el volumen de los gases de combustión y en consecuencia disminuye la temperatura de la llama.

La temperatura adiabática de llama del gas natural, con aire estequiométrico, disminuye desde 2345 °C a 2268 °C, desde el nivel del mar hasta 4000 m de altura. En cambio, utilizando un exceso de aire del 20 % la disminución es de 2065 °C a 1997 °C, respectivamente.

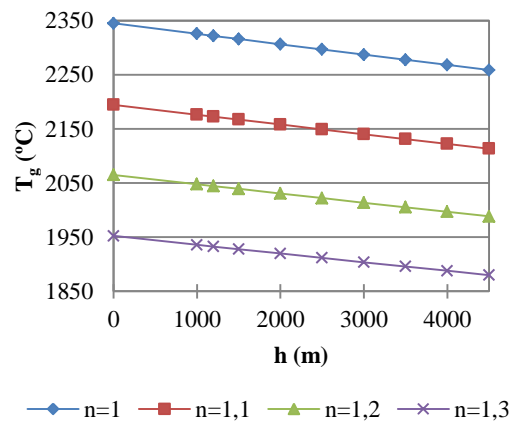


Figura 7. Temperatura adiabática de llama del gas natural, a 20 °C y distintos excesos de aire

En la Figura 8 se muestra la variación de la temperatura adiabática de llama del gas natural, quemándose con aire estequiométrico y a distintas temperaturas de precalentamiento, T_a . Al precalentar el aire a 100 °C con $n = 1$, la temperatura adiabática de llama disminuye desde 2409 °C a 2332 °C, cuando la altura cambia desde el nivel del mar hasta 4000 m.

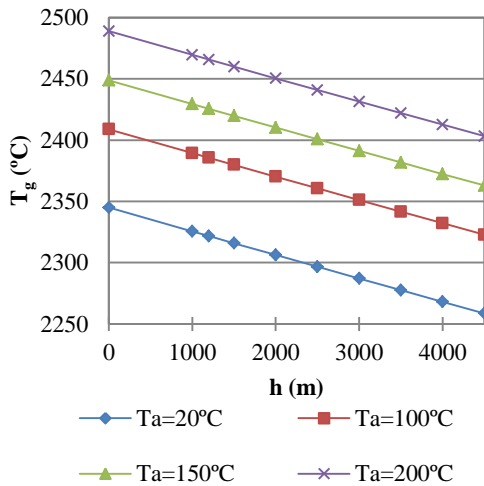


Figura 8. Temperatura adiabática de llama de gas natural, con aire estequiométrico y distintas temperaturas de precalentamiento de aire

En la Figura 9 se presentan las velocidades de combustión para metano, r_{CH_4} (kgmol/h), en función de la altura, para aire estequiométrico y distintos valores del coeficiente de exceso, n . Se observa que a medida que aumenta el coeficiente de exceso disminuye la velocidad de combustión.

Por ejemplo para una altura de 2000 m la velocidad de combustión disminuye en un 8 % para $n = 1,1$ y en 15 % para $n = 1,2$; en ambos casos con respecto a la cantidad estequiométrica de aire.

Este análisis se realiza también para etano y propano observándose la misma tendencia.

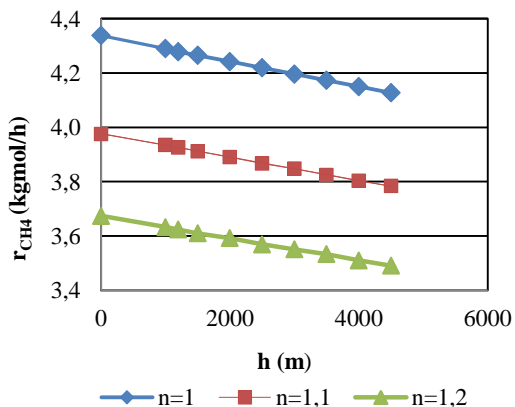


Figura 9. Velocidad de combustión del metano en función de la altura para $n = 1; 1,1$ y $1,2$

En la Figura 10 se presenta una comparación de las velocidades de combustión para metano, r_{CH_4} , etano, $r_{C_2H_6}$ y propano, $r_{C_3H_8}$ (kgmol/h), en función de la altura y para aire estequiométrico. Se puede observar que a medida que aumenta la altura sobre el nivel

del mar, la velocidad de combustión disminuye, manteniéndose la misma tendencia en las velocidades de los tres hidrocarburos estudiados. Asimismo, se observa que la velocidad de combustión del metano es siempre mayor que la del etano y del propano, superando en algunos casos hasta el 70%. Mientras que la diferencia entre las velocidades de combustión del propano y del etano es solo de 12%.

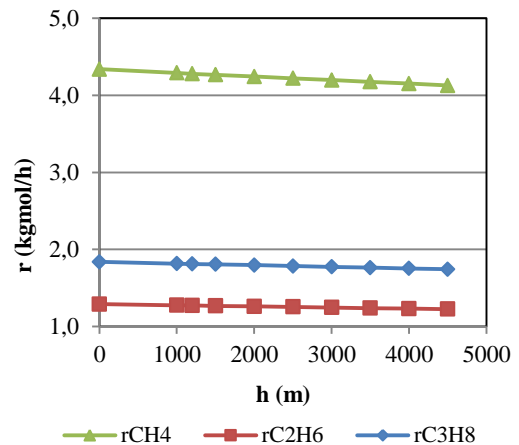


Figura 10. Velocidades de combustión del metano, etano y propano ($n = 1$)

4. Conclusiones

La disminución de la presión atmosférica con la altura sobre el nivel del mar produce una disminución en la fracción molar de oxígeno, aumentando la relación N_2/O_2 . En consecuencia, la combustión en altura requiere una mayor cantidad de aire con relación a la necesaria a nivel del mar y el volumen de gases de combustión obtenidos es mayor.

La temperatura adiabática de llama disminuye con la altura fundamentalmente por el aumento del volumen de los gases de combustión, incrementándose de esta forma el consumo de combustible. La disminución de la temperatura de llama con la altura es menor que la disminución que se observa en la misma, con el incremento del exceso de aire. Esto es debido a que el exceso de aire aumenta los gases de combustión, disminuyendo por lo tanto la temperatura de llama. Por otra parte, se observa un aumento en la temperatura adiabática de llama, a igualdad de altura, cuando se precalienta el aire respecto al aire sin precalentar.

Con respecto a las velocidades de combustión, tanto para metano como para etano y propano, se observa que disminuyen en función de la altura y también del exceso de aire utilizado. Al ser las velocidades de combustión a distintas alturas más lentas,

comparadas con las correspondientes a nivel del mar, el flujo de energía desde el quemador también será menor.

del Gas Natural. Información Tecnológica. ISSN 0716-8756. Vol. 19(4), 57-62, Chile.

5. Referencias

Agudelo J., Agudelo A. y Pérez J. (2009). *Energy and Exergy analysis of a light duty diesel engine operating at different altitudes* Revista Facultad de Ingeniería, N.º 48, 45-54, Universidad de Antioquía, Colombia.

Amell Arrieta, A., Agudelo J. R. y Cortés J. (2002). *Verificación experimental del efecto de la altitud sobre la potencia térmica de un quemador atmosférico*. Revista Facultad de Ingeniería, N° 25, 26-35, Universidad de Antioquía, Colombia.

Amell Arrieta, A., García Posadas J. M., Quilindo Valencia A. y Henao Vallejo D. A. (2004). *Influencia de la altitud sobre la velocidad de deflagración del gas natural*. Revista Facultad de Ingeniería, N° 32, 72-80, Universidad de Antioquía, Colombia.

Lapuerta, M., Armas O., Agudelo J. R. y Sánchez C. A. (2006). *Estudio del Efecto de la Altitud sobre el Comportamiento de Motores de Combustión Interna. Parte 1: Funcionamiento*. Información Tecnológica. ISSN 0718-0764. Vol. 17(5) 21-30, Chile.

Lapuerta, M., Armas O., Agudelo J. R. y Agudelo A. F. (2006). *Estudio del Efecto de la Altitud sobre el Comportamiento de Motores de Combustión Interna. Parte 2: Motores Diesel*. Información Tecnológica. ISSN 0718-0764. Vol. 17(5)31-41, Chile.

Miralles J., Giménez A., Domenech L. y García V. (2015). *Efecto de la Relación de Compresión en el Rendimiento de Motores de Combustión Interna a diferentes Altitudes*. Información Tecnológica. Vol. 26(4), 63-74.

Pocoví, R., Villaflor G., Velasco J. y Bisonard E. (2003). *Servicios Auxiliares. Descripción, uso y diseño o selección de las instalaciones de servicios auxiliares de proceso*. Ediciones Magna. ISBN N° 987-9390-52-0.

Velasco Hurtado, C. y Velasco Villaruel J. (2014). *Efectos de la altitud sobre la combustión*. Revista Metalúrgica. N° 35, 20-29, Universidad Técnica de Oruro, Bolivia.

Villaflor, G., Morales G. V. y Velasco J. (2008). *Variables Significativas del Proceso de Combustión*

16TCQ. Estimación del área de la superficie de cueros vacunos curtidos por procesamiento digital de imágenes. Surface area estimation of leather hides tanned by digital image processing.

Mario Sergio Cleva¹, Carlos Alejandro Pérez¹, Diego Orlando Liska¹, Claudio Rodrigues Da Fonseca¹.

1. Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Resistencia. French 414. (3500) Resistencia, Chaco, Argentina. clevamario@hotmail.com.

Resumen

Se presenta una metodología para la estimación del área de la superficie de cueros vacunos curtidos mediante el procesamiento digital de imágenes. Las piezas de cuero curtido se ubican sobre una superficie reticulada de lona plástica, donde se realiza la medición manual del área. Las imágenes de las piezas se adquieren con una cámara digital montada con su eje óptico perpendicular al plano sobre el que se coloca la pieza de cuero. Las mismas son procesadas posteriormente con un software libre para procesamiento de imágenes, ImageJ®. Se trabaja con el canal azul dado que permite una mejor segmentación para la determinación del área. Con la escala de fondo se determina el factor de escala que permite convertir el valor del área de pixel a unidades de superficie. Se procesaron cuatro piezas de cuero provistas por una curtiembre local. Las medidas del área difieren alrededor del 1% en comparación con los valores obtenidos por el método manual. Con la imagen obtenida, el procesamiento se realiza en un tiempo inferior a los 5 segundos. Los resultados obtenidos alientan a su inmediata transferencia al sector productivo regional.

Palabras clave: segmentación, binarización.

Abstract

A methodology for estimating the surface area of tanned bovine hides by digital image processing is presented. The tanned leather pieces are placed on a reticulated surface of plastic canvas, to perform the manual measurement of the area. The images of the pieces are acquired with a digital camera mounted with its optical axis perpendicular to the plane on which the piece of leather is placed. They are later processed with a free software for image processing, ImageJ®. It works with the blue channel since this channel allows a better segmentation for the determination of the area. With the background scale, the scale factor that allows converting the value of the pixel area to surface units is determined. Four pieces of leather provided by a local tannery were processed. The measurements of the area differ around 1% in comparison with the values obtained by the manual method. With the obtained image, the processing is done in less than 5 seconds. The results obtained encourage its immediate transfer to the regional productive sector..

Keywords: Segmentation, binarization.

1. Introducción

La industria del mercado del cuero en la Argentina se encuentra en constante y sostenido crecimiento, desde sus orígenes a finales del siglo XVIII hasta la actualidad (Centro de Estudios para la Producción, 2004). A lo largo de este período tuvo pocos momentos de estancamiento relacionados, en algunas ocasiones, con una disminución en la faena. Entre los principales destinos del cuero Wet Blue y Semiterminado se encuentran China y Estados Unidos, estando por detrás de Brasil y Estados Unidos (INTI, 2011). Los principales destinos del cuero terminado son China e Italia. Algunos países desarrollados son importadores y exportadores de cuero debido a las exigentes normativas de salubridad adoptadas por los mismos.

Para determinar la calidad de las piezas de cuero vacuno para su uso en la industria se requieren de diferentes tipos de análisis, algunos de ellos mecánicos (elasticidad), dimensionales (espesor, superficie), químicos (humedad, cantidad de productos químicos empleados en el proceso de curtido) y otros vinculados a la inspección visual de defectos (quemaduras, manchas, picaduras, homogeneidad del color en el caso de cueros teñidos). Esta caracterización se realiza en diferentes etapas del proceso, con un grado mayor de exhaustividad desde la entrada de la pieza a la curtiembre hasta su salida como cuero terminado.

En el caso de la inspección visual, los criterios de clasificación de las diferentes piezas y los límites que las definen, son parámetros flexibles, regidos por las leyes de la oferta y la demanda y por acuerdos internos entre los clientes y la empresa proveedora de las piezas. Esta clasificación visual, en el caso de las industrias regionales vinculadas con la industria del cuero, es un proceso en el cual el operario más entrenado, instruye al menos formado. Esto hace que tanto el proceso de selección, como aquel relacionado a la clasificación sean muy subjetivos y sujetos a una variabilidad en el criterio de clasificación como consecuencia de falta de reglas claras y objetivas.

En la industria del cuero, la visión por computadora se emplea con diferentes fines, aunque su uso no se encuentra ampliamente difundido debido a una falta de optimización en los algoritmos desarrollados o por un alto costo de implementación. Kohli y Garg (2013) trabajan con procesamiento digital de imágenes (PDI) y proponen como elementos que definen la calidad a la cantidad, el tamaño y la ubicación de agujeros, grietas, manchas, cortes y la rugosidad. Estos parámetros son extraídos a partir del análisis del histograma y del uso de la matriz de co-ocurrencia. El PDI también se emplea para

automatizar tareas vinculadas a la determinación y coloración de cueros (Governi et al., 2011).

Posterior al proceso de curtido, la determinación de áreas se realiza en varias instancias y con diferentes fines, entre ellos, la estimación del área de la pieza curtida para su venta. También para conocer el tamaño de determinados defectos de las piezas con fines de clasificación o calcular el rectángulo de mayor área inscrita en el contorno de la pieza (Krastev, 2006) y ponderar la calidad de la pieza en función de la ubicación de los defectos respecto del centro del rectángulo.

La determinación manual del área es compleja por el contorno irregular que hace difícil el empleo de una fórmula geométrica sencilla. Adil y Khan (2010) presentan un resumen de las diferentes técnicas para determinación de áreas en cueros vacunos, tanto técnicas mecánicas, como fotoeléctrica, mencionando como desventajas el tiempo empleado para el procesamiento o la poca precisión de los mismos. El autor propone el empleo de imágenes digitales que son obtenidas con una cámara móvil. La superficie total es tomada por porciones y luego ensambladas para la posterior determinación del área. Por su parte, Farroq et al. (2013) presentan un sistema para procesar piezas de cuero que utiliza cámaras que son controladas a través del software Matlab®. Este software también controla un sistema de rodillos que permite que la pieza se desplace sobre ellos hasta conseguir su imagen. Estas se procesan en tonos de gris y se trabaja con elementos de geometría sencilla (para contrastar resultados obtenidos) ubicadas en el centro de la escena. Sheikh y Patil (2015) usan una FPGA o matriz de puertas programables (del inglés Field Programmable Gate Array) para desarrollar un sistema de medición de áreas por PDI.

El desarrollo de un método que permita medir la superficie debe tener como características, la velocidad en la determinación, reducido error y bajo costo de implementación. Estas características conducirán a su empleo de manera rutinaria tanto a mediana como a pequeña escala.

En este trabajo se propone un método de bajo costo para la determinación del área de piezas de cuero curtido. Inicialmente se determinan las áreas de manera manual. Luego se realiza la captura de las imágenes de las piezas y la calibración y finalmente el procesamiento de imágenes y la obtención de los resultados. Este proceso se caracteriza por su fácil implementación y calibración, además de tener una adecuada precisión, atributos necesarios para el desarrollo de cualquier sistema orientado a la determinación del área de piezas de cueros vacunos curtidos.

2. Materiales y métodos

Se determina el área de cuatro piezas de cuero vacuno curtido provenientes de diferentes cortes del cuero completo y que fueron provistas por una curtiembre local.

El área de las piezas se determina inicialmente de manera manual con el menor error posible. Para esta determinación se emplea una lona plástica de 2.00 m por 1.60 m. Sobre la misma se imprime una cuadrícula con dos densidades de grilla diferentes: en la parte interna de 10 cm por 10 cm, mientras que en la periferia de 2 cm por 2 cm. como se muestra en un esquema en la Figura 1. Se considera en 4 cm².la precisión en la determinación manual del área.

El aumento en la densidad de la grilla se realiza sobre las regiones periféricas de la lona plástica por las irregularidades que presenta el contorno de la pieza de cuero y donde se requiere una determinación más precisa del área (Figura 2). Con un marcador de pizarra se traza el contorno de la pieza (Figura 3) y luego, por conteo de cuadros, se obtiene el área total de la misma.

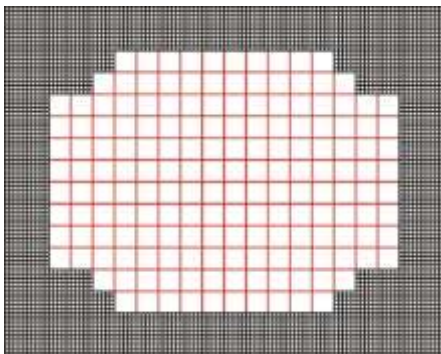


Figura 1: Diseño de una lona plástica para determinar manualmente el área de las piezas de cuero.

Previo al trazado del contorno se obtuvieron para cada una de las cuatro piezas las imágenes correspondientes. Se tuvo especial cuidado de trabajar con una cámara que no presente deformaciones del campo visual (aberraciones de barril o de esfericidad) ya que este tipo de aberración afecta la determinación del área. Las imágenes fueron obtenidas con la cámara digital de un celular marca BLU Vivo XL montado sobre un soporte sujeto al techo del laboratorio a 3.00 m de altura. El disparo de la cámara se realizó en forma remota a través de un dispositivo conectado al celular por Bluetooth.

Las imágenes color obtenidas con resolución de 13 Mpx son procesadas con el programa ImageJ® para Windows 7 en una notebook con procesador Intel Core i5 con 4 GB de RAM. Este programa permite

fijar factores de escala para realizar mediciones sobre imágenes. Para ello con la grilla de fondo, se traza una línea y a partir del número de pixel y de su longitud en centímetros, se determina el factor de escala para poder convertir de pixels a centímetros cuadrados (Figura 4)



Figura 2: Pieza de cuero ubicada sobre la rejilla para la determinación manual del área.

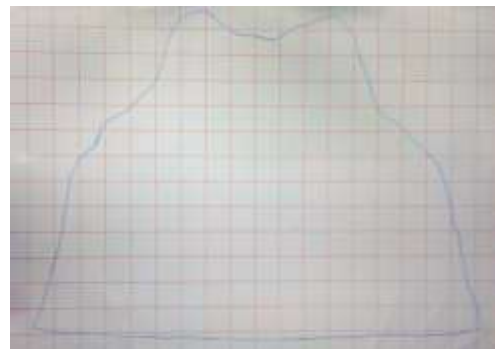


Figura 3: Contorno de la pieza de cuero.

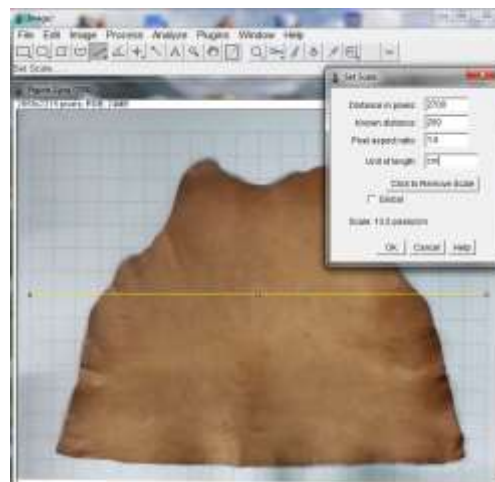


Figura 4: Determinación del factor de escala con ImageJ®

Posteriormente para cada una de las cuatro imágenes se realiza la separación en los canales rojo, verde y azul (Figura 5).

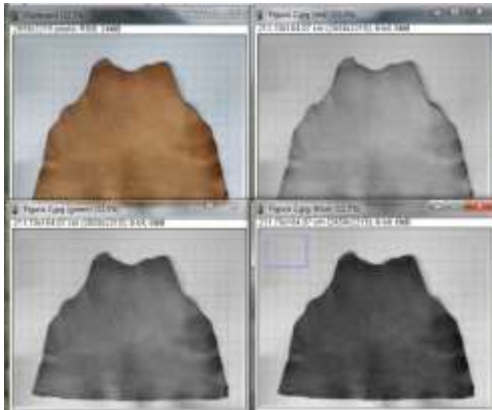


Figura 5: Separación de la imagen color en los canales rojo, verde y azul.

Para las imágenes de cada canal, se determina el histograma correspondiente a fin de determinar un umbral de corte que permita una adecuada segmentación para la binarización (Figuras. 5, 6 y 7).

Como se aprecia en la Figura 8, el canal azul es el que permite una mejor segmentación de la pieza de cuero del fondo de la imagen. Esto se aprecia en el histograma en el que la distribución de puntos que corresponde al fondo se encuentra separada de la que corresponde a la superficie de cuero.

Se elige trabajar sobre los diferentes canales, porque la segmentación en tonos de grises no separa de manera adecuada el fondo del objeto, dejando parte de la escala de fondo sobre la que se coloca la pieza de cuero.

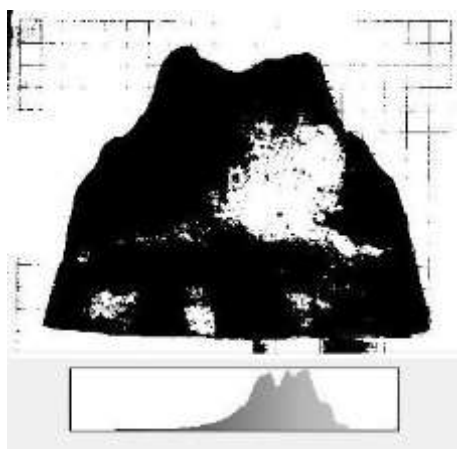


Figura 6: Canal rojo y su histograma correspondiente.

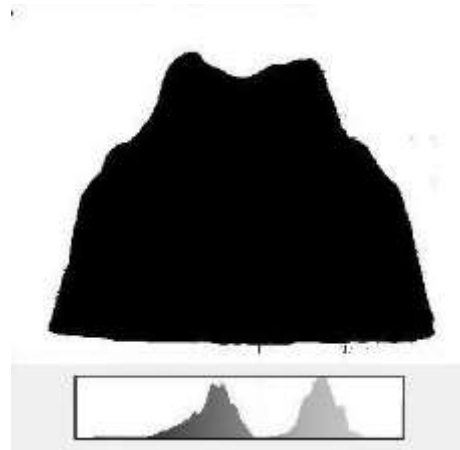


Figura 7: Canal verde y su histograma correspondiente

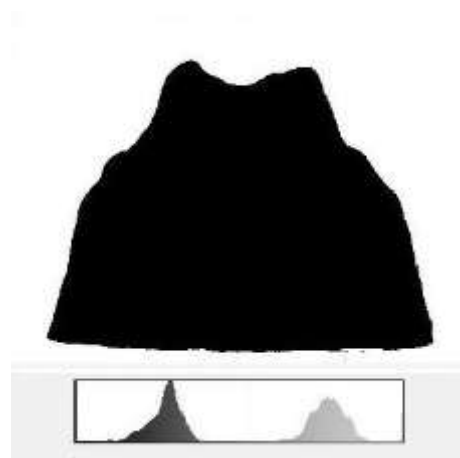


Figura 8: Canal azul y su histograma correspondiente.

A partir de funciones definidas en el programa ImageJ® y con el factor de escala definido previamente, se determina el área de la pieza en análisis. Cualquier elemento extraño en la imagen binarizada, se puede descartar a partir de su tamaño. Finalmente, se calcula el error porcentual a partir de la siguiente ecuación

$$E_{\%} = \frac{|A_{PDI} - A_M|}{A_M} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde $E_{\%}$ representa el error porcentual, A_{PDI} es el área obtenida por procesamiento digital de imágenes, A_M es el valor del área obtenido por conteo de cuadros de la rejilla. Se debe tener en cuenta que el método manual también adolece de errores y que la magnitud definida en la ecuación 4 se la realiza a fines de comparación con el mismo.

3. Resultados y Discusión

Para validar los resultados de las mediciones por el método propuesto, se comparan los valores obtenidos a partir del conteo de cuadros de la lona, considerando esta como valor verdadero y se calcula el error porcentual. La Tabla 1 presenta los resultados obtenidos por ambos métodos junto con el error porcentual. El error porcentual puede comparar valores para validar determinaciones realizadas. Los errores porcentuales del área de las piezas de cuero se calculan mediante la ecuación (1).

En promedio, para las cuatro piezas medidas, el error es de alrededor de 0.8 %. Los errores porcentuales son reducidos a pesar de que las piezas procesadas contienen defectos en su superficie pero estos no afectan la determinación del área. Entre las causas de error se pueden mencionar que la superficie de la pieza no es perfectamente plana teniendo que ver su flexibilidad con el espesor y el contenido de humedad.

Tabla 1. Valores de área de las piezas por dos métodos.

Pieza N°	Area, Método manual (cm ²)	Area, Método PDI (cm ²)	Error Porcentual (%)
1	16722	16753	0,18
2	15944	16109	1,03
3	13880	14034	1,10
4	13668	13795	0,93

También se pueden mencionar la presencia en algunas partes del contorno de sombras no deseadas producidas por esta condición.

La estimación del área por PDI tiene varias ventajas respecto de la estimación manual:

- No tiene dependencia del operador.
- La rapidez de cálculo solo depende de la resolución de la imagen empleada. Sin embargo es mayor que el conteo de cuadros que implica la forma manual.
- La precisión en la medida por PDI es del orden de 0.005 cm² mientras que en el manual es de 4 cm².

Si bien se pueden mejorar la precisión del método manual aumentando el número de cuadros de la retícula, esta acción provoca una demora mayor en el conteo y una posibilidad de aumentar el error propio de una tarea que resulta tediosa para el operador. La reducción en la cuadrícula conlleva una menor duración con la posibilidad de pérdidas en el momento de la venta de la pieza.

4. Conclusiones

El presente desarrollo es parte del diseño de un equipo para evaluar las dimensiones de cueros por procesamiento de imágenes. El cálculo de áreas es parte rutinaria, no solo para calcular el área útil de la pieza, sino también para el cálculo de la ubicación y las dimensiones de los defectos que afectan a la calidad. A diferencia de otros trabajos, donde se procesa la imagen en tonos de grises, en éste, se trabaja con el canal azul que permite una buena binarización necesaria para la correcta segmentación. Actualmente se está trabajando en el diseño de una mesa que permita estandarizar las condiciones de iluminación y adquisición de imágenes para reducir o eliminar el problema de las sombras, como así también en la elección del hardware y el desarrollo de la interfaz de usuario.

5. Referencias

Adil R.; Khan S. J. (2012). Surface area measurement of leather system based image processing techniques applied to the automation application. The 3rd international conference on Machine Vision, pp. 590-592.

Centro de Estudios para la Producción (2004): El sector de las manufacturas de cuero en la Argentina. Secretaría de Industria, Comercio y de la Pequeña y Mediana Empresa, http://www.funcex.org.br/material/redemercosul_bibliografia/biblioteca/ESTUDOS_ARGENTINA/ARG_25.pdf . Consultado 24/05/2016.

Farooq, U; Asad, M.U.; Rafiq, M; Abbas, G; Hanif A. (2013) Application of machine vision for performance enhancement of footing machine used in leather industry of Pakistan. ICDIM 2013: 149-154

Governi L., Volpe Y., Toccafondi M., Palai M. (2011). Automated dyeing of free-form leather patch edges: a Machine Vision based system. International conference on Innovative Methods in Product Design. Junio 15– 17, Venecia, Italia.

ImageJ. <https://imagej.nih.gov/ij/docs/index.html>. Consultado 05/03/2018.

INTI, (2011). http://www.in.gob.ar/pdf/economia_industrial/PlanEstrategicoCalzado.pdf. Consultado 24/05/2016.

Kohli P. Garg S. (2013). Leather Quality Estimation Using an Automated Machine Vision System. IOSR Journal of Electronics and Communication Engineering, Vol. 6 (3), pp. 44-47.

Krastev K., Georgieva L. (2006). A Method for Leather Quality Determination using Fuzzy Neural Networks. International Conference on Computer Systems and Technologies - CompSysTech'06. 15-16 junio de 2006, University of Veliko Tarnovo, Bulgaria.

Sheikh, M.S.K; Patil R. (2015) FPGA Based Area Measurement of Irregular Objects. International Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics and Instrumentation Engineering. Vol. 4, Tomo 6.

17TCQ. Modelizado metabólico de la producción biotecnológica de lípidos en cultivo continuo.

Metabolic modeling of lipid production in continuous cultures.

María Teresita Castañeda^{1,2}, Sebastián Nuñez², Fabricio Garelli², Claudio Voget¹, Hernán De Battista²

2. Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI-CONICET-UNLP). 50 y 115, La Plata, Buenos Aires Argentina.
3. Grupo de Control Aplicado (GCA), Instituto de Investigaciones en Electrónica, Control y Procesamiento de Señales (LEICI-CONICET-UNLP). 48 y 116, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
E- mail: castaneda@biotec.quimica.unlp.edu.ar.

Resumen

Los lípidos microbianos son ampliamente estudiados como alternativa a los aceites vegetales para su empleo en la producción de biodiesel y la industria alimentaria. La producción a escala industrial requiere la utilización de cepas oleaginosas cultivadas en condiciones óptimas para la producción de lípidos. En este trabajo se empleó un modelo metabólico de *Rhodospiridium toruloides* para la optimización de la producción de lípidos en cultivo continuo empleando Análisis de Balance de flujos (FBA). A partir de datos experimentales, se calcularon parámetros que permitieron adicionar restricciones metabólicas al análisis. Una vez obtenidas las distribuciones de flujos y los valores óptimos de lípidos para diferentes diluciones y relaciones C/N, se contrastaron con información bibliográfica. Mediante el empleo del modelo metabólico se pudo simular los cambios bioquímicos que ocurren intracelularmente durante la lipogénesis. En cuanto a los resultados obtenidos mediante FBA, se logró una buena correlación para diluciones por debajo de 0,08 h⁻¹, la cual corresponde a relaciones C/N ≥ 20 Cmol/Nmol. Estos resultados indican que el modelo metabólico y la aplicación de FBA son muy útiles para predecir el comportamiento de *R. toruloides* durante el proceso de lipogénesis en cultivo continuo, con el consiguiente ahorro de tiempo y recursos económicos.

Palabras clave: Lípidos microbianos, FBA, modelo metabólico, *Rhodospiridium toruloides*.

Abstract

Microbial lipids are extensively studied as an alternative to vegetable oils for biodiesel production and food supplementation. The production of lipids at industrial scale requires the cultivation of oleaginous microorganisms in optimal conditions for lipid synthesis. In this work, a metabolic model of *Rhodospiridium toruloides* was used to optimize the lipid production using Flux Balance Analysis (FBA). The parameters used to constrain the number of solutions were calculated from experimental data. Then, flux distribution and FBA solutions at several dilution rates and C/N ratios were compared with reported data of continuous cultures. The metabolic model was effective to simulate the biochemical changes that occur under lipogenesis. Optimal solutions obtained by FBA were consistent with experimental data for dilution rates below 0,08 h⁻¹, corresponding to a C/N ratio of 20 Cmol/Nmol. These results indicate that the metabolic model along with the application of FBA is useful to predict lipid production in *R. toruloides* in continuous cultures, with the concomitant reduction of process time and resources.

Keywords: Microbial lipids, FBA, modelo metabólico, *Rhodospiridium toruloides*.

1. Introducción

Los lípidos microbianos o Single cell oils (SCOs) son lípidos obtenidos mediante el cultivo de microorganismos capaces de acumular más del 20% de su peso en lípidos (Economou *et al.*, 2011). Estos microorganismos, también conocidos como oleaginosos, poseen la maquinaria metabólica necesaria para canalizar el sobreflujo de fuente de carbono en lípidos (Papanikolaou y Aggelis, 2011). Los SCOs se acumulan intracelularmente en depósitos lipídicos, principalmente en forma de triglicéridos (TAG) (Ageitos *et al.*, 2011). El creciente interés por los SCOs radica en su potencial empleo como alternativa a los aceites vegetales para la producción de biodiesel (Faife-Pérez *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2013; Koutinas *et al.*, 2014). Además, mediante la variación de los parámetros del proceso se puede modificar el perfil de ácidos grasos, siendo esto último de interés para su uso en la industria alimentaria (Xue *et al.*, 2013; Béligon *et al.*, 2016).

Para la producción a gran escala de SCOs se requiere de cepas fácilmente cultivables, versátiles en cuanto a sus requerimientos nutricionales, de elevado rendimiento lipídico, de bajo tiempo de duplicación celular y fáciles de escalar. Las levaduras oleaginosas han demostrado cumplir con la mayoría de los requisitos anteriores lo cual las vuelve muy atractivas para su aplicación industrial (Ageitos *et al.*, 2011). Entre ellas, *Rhodospodium toruloides* es muy prometedora ya que se ha demostrado que la cepa nativa puede acumular una elevada cantidad de TAG sumado a que puede crecer en diversas fuentes de carbono (Zhang *et al.*, 2016). A pesar de ser una cepa muy estudiada, la productividad lipídica es muy variable pudiendo ser entre el 20 al 70%, dependiendo de la calidad del medio de cultivo, las condiciones de cultivo, el sistema de operación de los biorreactores, etc. (Castañeda *et al.*, 2017). Esta variabilidad, sumada a la escasa información sobre el mecanismo de lipogénesis en *R. toruloides*, conlleva a que muchas veces se trabaje en condiciones subóptimas, con el perjuicio económico que esto implica.

El modelizado de las redes metabólicas basado en restricciones (CBM) permite estudiar y analizar el comportamiento microbiano bajo diferentes perturbaciones externas, como pueden ser cambios en el entorno (medio de cultivo) o modificaciones genéticas. Dentro de este campo de estudio, el Análisis de Balance de Flujos (FBA) es una técnica muy empleada, ya que permite predecir el comportamiento microbiano por medio de la optimización de una función objetivo elegida racionalmente (Llaneras y Picó, 2008). La precisión de las predicciones obtenidas depende en gran medida de la calidad del modelo metabólico empleado.

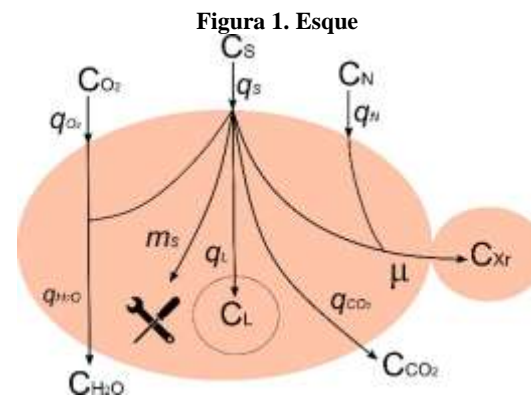
Nuestro grupo ha desarrollado recientemente un modelo metabólico a baja escala, el cual se basó en una reconstrucción previa (Bommareddy *et al.*, 2015) y ha pasado por un proceso de depuración exhaustivo (Castañeda *et al.*, 2017; Nuñez *et al.*, 2017). En este trabajo, se empleará dicho modelo para simular mediante FBA el proceso de lipogénesis en un cultivo continuo y predecir los rendimientos óptimos que pueden alcanzarse en estas condiciones.

2. Materiales y métodos

2.1 Modelizado cinético del proceso de lipogénesis en cultivo continuo.

Para calcular los parámetros de proceso que permitieron adicionar restricciones metabólicas y acotar el espacio de soluciones, se modelizó un cultivo continuo. Esta forma de operación permitió establecer un estado quasi-estacionario, donde las velocidades específicas son constantes y pueden ser controladas mediante la tasa de dilución (D).

El metabolismo de levaduras oleaginosas bajo condiciones apropiadas para la lipogénesis en un cultivo continuo se esquematiza en la Figura 1. En



ma de caja negra que representa el proceso de lipogénesis de *R. toruloides*. C_S , C_N , C_{O_2} , C_{Xr} , C_{CO_2} , C_L y C_{H_2O} representan las concentraciones de fuente de carbono y energía, fuente de nitrógeno, O_2 , biomasa residual, CO_2 , TAG y H_2O , respectivamente. Las velocidades específicas están representadas por q_i a excepción de la velocidad específica de crecimiento (μ) y el coeficiente de mantenimiento celular (m_s).

R. toruloides, la lipogénesis ocurre cuando un nutriente esencial para el crecimiento (generalmente nitrógeno), escasea en el medio de cultivo (Zhang *et al.*, 2016). En estas condiciones, el excedente de fuente de carbono se deriva a la producción de TAG (metabolismo de sobreflujo). Cuando se opera el biorreactor en forma continua a elevada relación carbono/nitrógeno (C/N), parte del carbono que

ingresa a la célula (q_s) se deriva al mantenimiento celular (m_s), parte al crecimiento (μ) y parte a la producción de lípidos (q_L) (Meeuwse *et al.*, 2011a). Esto puede expresarse mediante la ecuación de Pirt (Pirt, 1965), de la siguiente manera:

donde $y'_{Xr/S}$ e $y'_{L/S}$ son los rendimientos máximos de biomasa residual y lípidos, respectivamente, que se obtendrían en ausencia de mantenimiento celular. Por otro lado, el balance de masa para un compuesto i en cultivo sumergido inmerso en la fase líquida puede describirse mediante la ecuación (2).

$$\frac{d(C_i V)}{dt} = F_1 C_{i1} - F_2 C_{i2} \pm V r_i \quad (2)$$

donde, C_i es la concentración en mmol/l, V es el volumen de medio de cultivo en el biorreactor (l), F_1 y F_2 son los caudales de alimentación y salida del medio de cultivo en l/h, respectivamente, y r_i es la velocidad volumétrica de producción o consumo del compuesto i en mmol/l h.

En un biorreactor operado en forma continua, V es constante (3), con lo cual los flujos F_1 y F_2 son iguales e iguales a un F constante.

$$\frac{dV}{dt} = F_1 - F_2 = 0 \quad (3)$$

Teniendo en cuenta lo anterior y expresando las r_i como el producto de la velocidad específica (q_i) por la concentración de biomasa residual (C_{Xr}), la ecuación (2) queda expresada de la siguiente manera:

$$V \frac{dC_i}{dt} = F (C_{i1} - C_{i2}) \pm V q_i C_{Xr} \quad (4)$$

La tasa de dilución (D) en cultivos continuos se define por medio de la ecuación (5) y tiene unidades de h^{-1} .

$$D = \frac{F}{V} \quad (5)$$

En base a las ecuaciones anteriores, se puede determinar los balances de masa para el consumo de fuente de carbono y energía (6), consumo de nitrógeno (7), producción de biomasa residual (8) y producción de lípidos no asociados al crecimiento (9) (Meeuwse *et al.*, 2011a).

$$\frac{dC_s}{dt} = D (C_{s0} - C_s) - q_s C_{Xr} \quad (6)$$

$$\frac{dC_N}{dt} = D (C_{N0} - C_N) - q_N C_{Xr} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{Xr}}{dt} = -D C_{Xr} - \mu C_{Xr} \quad (8)$$

$$\frac{dC_L}{dt} = -D C_L - q_L C_{Xr} \quad (9)$$

En estado estacionario ($dC_i/dt = 0$), para una relación de fuente de carbono y nitrógeno en el

$$q_s = \frac{\mu}{y'_{Xr/S}} + \frac{q_L}{y'_{L/S}} + m_s \quad (1)$$

reservorio (C_{S0} y C_{N0}) y operando a una determinada D , las correspondientes expresiones para las diferentes velocidades específicas están dadas por:

$$q_s = \frac{D (C_{S0} - \widetilde{C}_S)}{\widetilde{C}_{Xr}} \quad (10)$$

$$q_N = \frac{D (C_{N0} - \widetilde{C}_N)}{\widetilde{C}_{Xr}} \quad (11)$$

$$\mu = D \quad (12)$$

$$q_L = \frac{D \widetilde{C}_L}{\widetilde{C}_{Xr}} \quad (13)$$

donde, \widetilde{C}_S , \widetilde{C}_N , \widetilde{C}_{Xr} y \widetilde{C}_L son las concentraciones de fuente de carbono, nitrógeno, biomasa residual y TAG en el medio de cultivo en estado estacionario. Mediante las ecuaciones (10), (11), (12) y (13), puede estimarse las velocidades específicas a partir de variables operacionales como la D , C_{S0} y C_{N0} y midiendo las concentraciones a la salida del biorreactor, asumiendo mezclado perfecto.

2.2 Modelo metabólico a baja escala de *R. toruloides*.

Para determinar la capacidad metabólica de *R. toruloides* y lograr predecir correctamente el comportamiento microbiano bajo diferentes condiciones de cultivo, es necesario el análisis de la célula como un sistema biológico. Dentro de este sistema hay metabolitos intracelulares que interactúan entre sí por medio de rutas metabólicas termodinámicamente favorables. La construcción de modelos estequiométricos son el primer paso para dilucidar el metabolismo microbiano.

Recientemente hemos desarrollado un modelo a baja escala que describe el metabolismo de *R. toruloides* (Figura 2). El modelo consta de 93 metabolitos y 105 reacciones, de las cuales 11 son reacciones de intercambio con el medio extracelular. Dicho modelo es aeróbico y contempla la asimilación de 4 fuentes de carbono y energía (glucosa, glicerol, xilosa y arabinosa). El metabolismo central de carbono está representado por la Glicólisis, la ruta pentosa fosfato (PP), el ciclo de los ácidos tricarbónicos (TCA), y el ciclo de glioxilato. Por otro lado, el metabolismo central de nitrógeno está representado por las reacciones anabólicas:

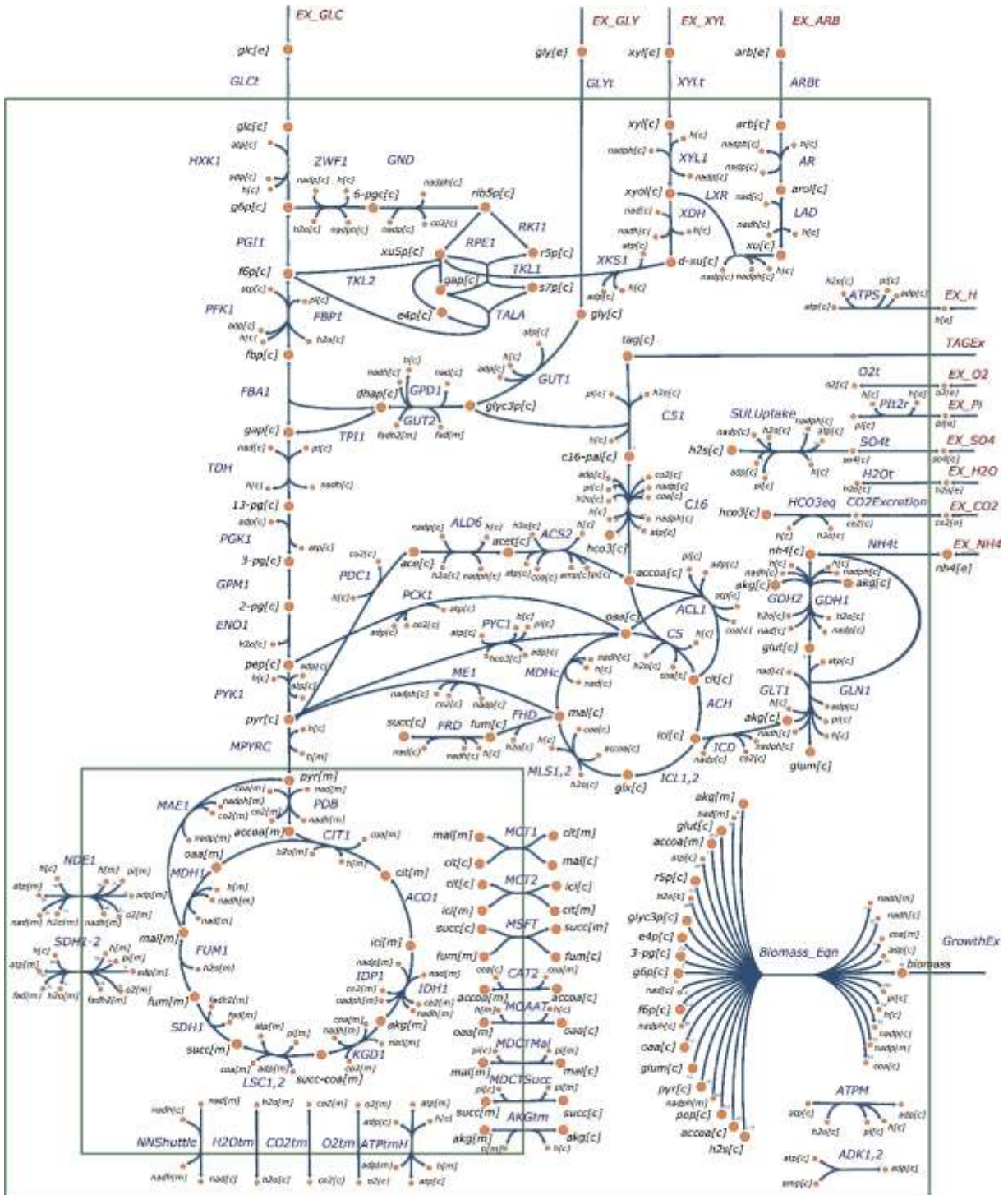
NADPH- glutamato deshidrogenasa (GDH1) y glutamina sintetasa (GLN1), y las reacciones catabólicas: glutamato sintasa (GLT1) y NAD-glutamato deshidrogenasa (GDH2).

con el objetivo de trabajar en estado pseudoestacionario es necesario un flujo neto de TAG al exterior representado por la reacción TAGEx.

En el presente modelo, la producción de biomasa residual está descrita por una pseudoecuación (Biomass_Eqn), la cual contiene los precursores metabólicos necesarios para la reproducción celular. Los lípidos estructurales, o sea, los lípidos necesarios para generar una nueva célula (f_L) están contemplados en la biomasa residual. Dicha biomasa se excreta al exterior mediante la reacción GrowthEx. Por otro lado, la síntesis de lípidos no asociados al crecimiento (TAG) está representada por las reacciones C16 de síntesis de ácido palmítico (como ácido graso de referencia) y C51 de ensamblaje de los ácidos grasos con glicerol-3-fosfato. Si bien TAG es un producto intracelular,

2.3 Análisis de balance de flujos aplicado a la optimización de la producción de lípidos.

En la actualidad, los modelos metabólicos están compuestos por redes complejas de m metabolitos conectados entre sí mediante n reacciones. La relación entre estas variables biológicas puede expresarse en forma matemática por medio de la matriz estequiométrica $S_{m,n}$ (Llaneras y Picó, 2008). Luego, el balance de masa para los metabolitos intracelulares está dado por:



$$\frac{dc}{dt} = S v - \mu c \quad (14)$$

donde, $c = (c_1, c_2, \dots, c_m)^T$ es el vector de las concentraciones de los metabolitos intracelulares, $v = (v_1, v_2, \dots, v_n)^T$ es el vector de flujo de las reacciones y μ la tasa específica de crecimiento. Dado que la dinámica intracelular es mucho más rápida que la dinámica extracelular, en modelado metabólico se asume un estado pseudo-estacionario. Además, el término de dilución por crecimiento $\mu \cdot c$ suele ser despreciado ya que es mucho menor a los flujos de dichos metabolitos (Llaneras y Picó, 2008). De esta forma, el balance en (14) queda expresado como:

$$S v = 0 \quad (15)$$

La ecuación (15) define el espacio donde se encuentran todas las distribuciones de flujos posibles.

Dado que los sistemas biológicos normalmente tienen más reacciones que metabolitos (sistemas indeterminado), debe emplearse una técnica para resolverlo de modo de acotar las posibles soluciones.

El Análisis de Balance de flujos (FBA) es una metodología que permite predecir el comportamiento del microorganismo mediante la incorporación de restricciones metabólicas y la optimización de una función objetivo (Llaneras y Picó, 2008). Por un lado, las restricciones metabólicas a las cuales está sujeta el microorganismo limitan el número de soluciones posibles. FBA permite incorporar restricciones no-ajustables o invariantes en el tiempo (ej. irreversibilidad de los flujos) y ajustables (ej. valor máximo o mínimo de un flujo determinado experimentalmente). Por otro lado, la función objetivo pretende asumir que el microorganismo tiene un propósito evolutivo, con lo cual utilizará todos los recursos disponibles para perseguir dicho fin. Por medio de FBA, la optimización lineal de la función objetivo (Z) está dada por:

$$\begin{aligned} \max. \quad & Z = w^T v & (16) \\ \text{sujeto a} \quad & S v = 0 \\ & v_{\min} \leq v \leq v_{\max} \end{aligned}$$

Donde w es el vector de coeficientes que define a Z como una combinación lineal de v .

Con la finalidad de simular lo que ocurre en el cultivo continuo de *R. toruloides* bajo relaciones C/N elevadas, se utilizó la reacción de producción de TAG (C51) como función objetivo. Debido a que la célula evolutivamente prioriza su mantenimiento y crecimiento (Meeuwse *et al.*, 2011a) se debió incorporar restricciones adicionales. En primer lugar, para tener en cuenta el gasto energético por

mantenimiento no asociado al crecimiento (NGAM) se le asignó una cota inferior al flujo de la reacción ATPM (Figura 2). Dicha cota se determinó empleando la siguiente ecuación (Orth *et al.*, 2010):

$$v_{ATPM} = m_s y_{ATP/S} \quad (17)$$

El valor de m_s se calculó a partir de datos experimentales en cultivo continuo con glucosa como fuente de carbono (Shen *et al.*, 2013) por medio de la ecuación (1). El rendimiento $y_{ATP/S}$ se calculó empleando FBA y utilizando la reacción ATPM como función objetivo para -1 mmol/g h de fuente de carbono. En segundo lugar, el gasto energético asociado al crecimiento (GAM), representado por el coeficiente estequiométrico del ATP en la fórmula de biomasa fue ajustado a partir de las determinaciones experimentales de Shen *et al.* (2013). Por otro lado, para priorizar el crecimiento sobre la producción lipídica, se incorporó como restricción un flujo fijo para la ecuación de crecimiento *GrowthEx* (Figura 2) a una determinada D . Con ello nos aseguramos de que se cumpla la ecuación (12).

Finalmente, el valor asignado como cota superior del flujo ingreso de glucosa a la célula fue calculado empleando la ecuación (10) a partir de los datos experimentales de Shen *et al.* (2013). A su vez, los resultados obtenidos a partir de las optimizaciones se constataron con los calculados mediante ecuaciones (11) y (13) a partir de dichos datos experimentales. Luego, se determinó la aptitud del modelo para predecir el comportamiento de *R. toruloides* en condiciones propicias para la lipogénesis en cultivo continuo.

Para la resolución del problema de optimización lineal se utilizó el toolbox COBRA para MATLAB (Schellenberger *et al.*, 2011).

3. Resultados y Discusión

El proceso de lipogénesis en *R. toruloides* así como en otros microorganismos oleaginosos se encuentra en continuo estudio, ya que los mecanismos bioquímicos y regulatorios no están completamente elucidados.

En este trabajo se pretendió simular mediante FBA el comportamiento de *R. toruloides* en un sistema de cultivo continuo bajo diferentes diluciones y con relaciones C/N variables. Para ello, se empleó un modelo metabólico y se ajustó las variables de proceso (restricciones ajustables) empleando datos experimentales documentados en la bibliografía (Shen *et al.*, 2013).

En la Tabla 1 se presentan los parámetros calculados en base a los datos experimentales, utilizados para

Tabla 1. Parámetros calculados a partir de datos experimentales de Shen *et al.* (2013).

establecer restricciones metabólicas.

Parámetro	Unidad	Valor
$y'_{Xr/S}$	Cmol/Cmol	0,456
$y'_{L/S}$	Cmol/Cmol	0,487
m_s	Cmol/Cmol h	0
NGAM	mmol/gh	0
GAM	mmol/g	224
f_L	% p/p	8,6

Para los cálculos se consideró una biomasa con composición elemental igual a: $CH_{1,73}O_{0,60}N_{0,15}$ con

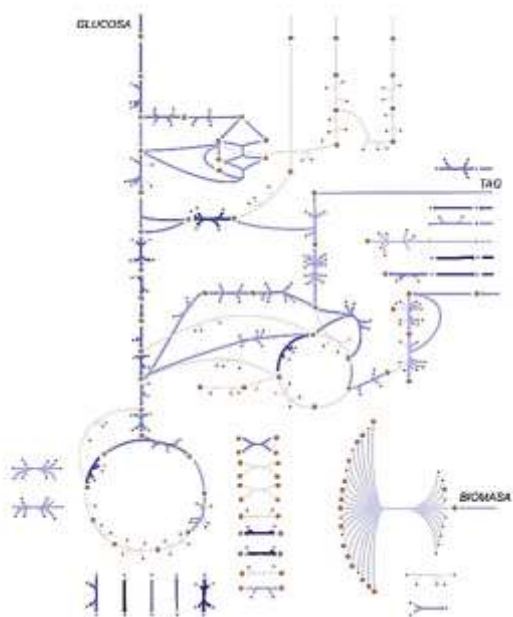


Figura 3. Distribución de flujos metabólicos para una $D = 0,04 \text{ h}^{-1}$. La intensidad del color azul es proporcional al valor de los flujos. Los flujos nulos aparecen como líneas grises.

consideraron como tripalmitina con una fórmula molecular de $C_{51}H_{98}O_6$ y un peso molecular de 807,34 g/mol. El valor obtenido para el mantenimiento celular y por ende para la cota inferior de NGAM resultó prácticamente nulo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en otros trabajos para microorganismos oleaginosos (Meeuwse *et al.*, 2011b). Si bien parecería que el gasto energético para mantenimiento es nulo, la

energía necesaria para mantener el pH fisiológico de la célula, representado por la reacción ATPS, tiene flujo no nulo (Figura 3).

Utilizando los parámetros anteriores y las velocidades específicas q_s y μ como restricciones adicionales, se determinó la distribución de flujos metabólicos durante la lipogénesis.

Como puede verse en la Figura 3, para una $D = 0,04$, se observa la producción en simultáneo de biomasa y TAG. En principio, se logró verificar que las rutas metabólicas tendiente a la producción de precursores metabólicos de biomasa residual tienen un flujo elevado. En cuanto a la síntesis de TAG, esta requiere de poder reductor (NADPH), el cual se generó principalmente a partir de la enzima glucosa 6-fosfato deshidrogenasa (ZWF1) perteneciente a la ruta de PP. Por otro lado, el AcCoA necesario para la síntesis de ácidos grasos fue provisto por la ATP citrato liasa (ACL1) y por la Acetil-CoA sintetasa (ACS2). Finalmente, cuando glucosa es la fuente de carbono y energía, el glicerol 3-fosfato para la reacción de ensamblaje (C51) se obtuvo a partir de la reacción glicerol 3-fosfato deshidrogenasa (GPD1). Esta distribución concuerda con los cambios bioquímicos observados durante la etapa de

Figura 4. Producción de lípidos en cultivo continuo. Los q_L obtenidos mediante simulaciones con FBA (●) se comparan con los calculados a partir de datos experimentales (○) de Shen *et al.* (2013), para diferentes C/N consumidos (▲).

lipogénesis en microorganismos oleaginosos (Papanikolaou y Aggelis, 2011).

Por otro lado, se contrastaron los resultados obtenidos por FBA con los datos experimentales anteriormente mencionados. Como puede verse en la Figura 4, se obtuvo una buena correlación entre los resultados predichos por FBA y los datos experimentales obtenidos por Shen *et al.* (2013) en cultivo continuo.

La velocidad específica de producción de lípidos se incrementa hasta una $D \sim 0,08 \text{ h}^{-1}$ y luego disminuye conforme aumenta D . Estos resultados son esperables ya que la dilución establece una velocidad específica de crecimiento (12) y con ello, una relación C/N (17) que disminuye cuando aumenta D .

$$\frac{C}{N} = 6 q_s/q_N \quad (17)$$

Se ha reportado previamente que el proceso de lipogénesis se ve favorecido por $C/N > 20$ Cmol/Nmol (Meeuwse *et al.*, 2011b), lo cual

explicaría lo observado previamente.

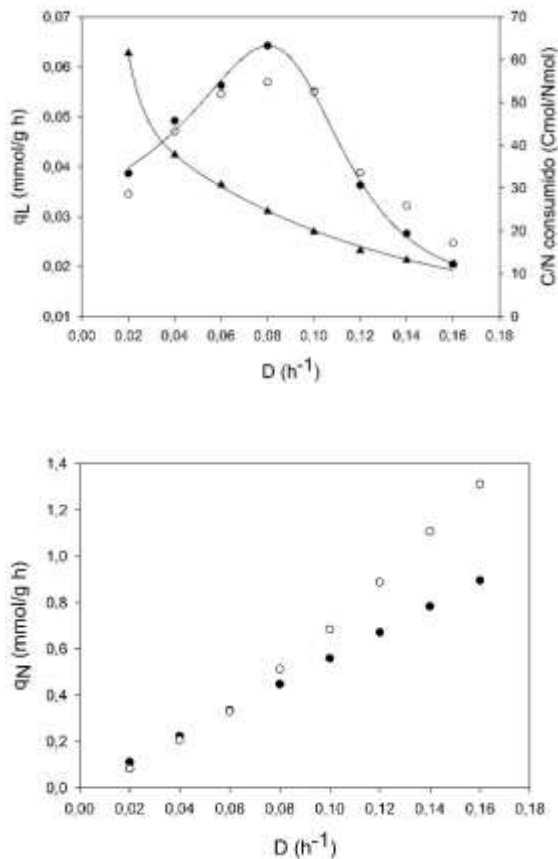


Figura 5. Velocidad específica de consumo de nitrógeno para diferentes D , obtenidas mediante simulaciones con FBA (●) y calculadas a partir de datos experimentales (○) de Shen *et al.* (2013).

Finalmente, en cuanto a la velocidad específica de consumo de nitrógeno q_N , se observa una muy buena correlación con datos experimentales hasta una D de $0,08 \text{ h}^{-1}$ (Figura 5), para luego separarse las curvas conforme aumenta D . Esta discrepancia puede deberse a una inexactitud en cuanto al planteo de la pseudoecuación de la biomasa (Biomass_Eqn), ya que es el único “producto” del metabolismo que requiere nitrógeno. Dicha ecuación es una aproximación basada en algunos precursores metabólicos necesarios para el anabolismo. Debido a ello, dista de ser exacta y, por ende, debe ser corregida y determinada empíricamente para diferentes cepas de estudio.

A pesar de lo anteriormente planteado, se ha observado en varios estudios para diversos microorganismos oleaginosos que el rendimiento de biomasa a nitrógeno ($y_{X/N}$) varía dependiendo del C/N, definiendo dos zonas a partir de un C/N ~ 20 Cmol/Nmol (Meeuwse *et al.*, 2011b). Esto podría explicar también las diferencias observadas en la Figura 5 entre los datos experimentales y los determinados mediante FBA.

4. Conclusiones

El modelizado metabólico de *R. toruloides* permitió simular lo que ocurre intracelularmente durante el proceso de lipogénesis en un cultivo continuo. Adicionalmente, mediante FBA, se logró predecir la velocidad de producción de TAG a bajas D , donde el C/N consumido es alto (≥ 20 Cmol/Nmol). Esta herramienta permite tener un indicio de las zonas de operación que resultarán más favorables para la producción de TAG, ahorrando tiempo y recursos económicos.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por proyectos de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2014-2394), CONICET (PIP 112-201501-00837) y la Universidad Nacional de La Plata (Proyecto I216).

6. Referencias

- Ageitos, J. M., Vallejo, J. A., Veiga-Crespo, P., & Villa, T. G. (2011). *Oily yeasts as oleaginous cell factories*. Applied microbiology and biotechnology, 90(4), 1219-1227.
- Béligon, V., Christophe, G., Fontanille, P., & Larroche, C. (2016). *Microbial lipids as potential source to food supplements*. Current Opinion in Food Science, 7, 35-42.
- Bommareddy, R. R., Sabra, W., Maheshwari, G., & Zeng, A. P. (2015). *Metabolic network analysis and experimental study of lipid production in Rhodosporidium toruloides grown on single and mixed substrates*. Microbial cell factories, 14(1), 36.
- Castañeda, M. T., Nuñez, S., Garelli, F., Voget, C., De Battista, H. (2017). *Comprehensive Analysis of a Metabolic Model for lipid production in Rhodosporidium toruloides*. Enviado para revisión.
- Economou, C. N., Aggelis, G., Pavlou, S., & Vayenas, D. V. (2011). *Modeling of single- cell oil production under nitrogen- limited and substrate inhibition conditions*. Biotechnology and bioengineering, 108(5), 1049-1055.
- Faife-Pérez, E., Otero-Rambla, M. A., & Alvarez-Delgado, A. (2012). *Producción de biodiesel a partir de microorganismos oleaginosos. Una fuente de energía renovable. Parte I. Levaduras y bacterias*. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 46(1), 22-32.
- Koutinas, A. A., Chatzifragkou, A., Kopsahelis, N., Papanikolaou, S., & Kookos, I. K. (2014). *Design and techno-economic evaluation of microbial oil*

production as a renewable resource for biodiesel and oleochemical production. Fuel, 116, 566-577.

Llaneras, F., & Picó, J. (2008). *Stoichiometric modelling of cell metabolism.* Journal of Bioscience and Bioengineering, 105(1), 1-11.

Meeuwse, P., Tramper, J., & Rinzema, A. (2011a). *Modeling lipid accumulation in oleaginous fungi in chemostat cultures: I. Development and validation of chemostat model for Umbelopsis isabellina.* Bioprocess and biosystems engineering, 34(8), 939-949.

Meeuwse, P., Tramper, J., & Rinzema, A. (2011b). *Modeling lipid accumulation in oleaginous fungi in chemostat cultures. II: Validation of the chemostat model using yeast culture data from literature.* Bioprocess and biosystems Engineering, 34(8), 951.

Núñez, S., Castañeda, M. T., Garelli, F., Voget, C., De Battista, H. (2017). *Depuración de un modelo metabólico de pequeña escala para la producción de biolípidos.* XVII Reunión de Trabajo en Procesamiento de la Información y Control - RPIC 2017, Mar del Plata, Argentina, Sept.

Orth, J. D., Thiele, I., & Palsson, B. Ø. (2010). *What is flux balance analysis?.* Nature biotechnology, 28(3), 245-248.

Papanikolaou, S., & Aggelis, G. (2011). *Lipids of oleaginous yeasts. Part I: Biochemistry of single cell oil production.* European Journal of Lipid Science and Technology, 113(8), 1031-1051.

Pirt, S. J. (1965). *The maintenance energy of bacteria in growing cultures.* Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences, 163(991), 224-231.

Schellenberger, J., Que, R., Fleming, R. M., Thiele, I., Orth, J. D., Feist, A. M., ... & Kang, J. (2011).

Quantitative prediction of cellular metabolism with constraint-based models: the COBRA Toolbox v2.0. Nature protocols, 6(9), 1290-1307.

Shen, H., Gong, Z., Yang, X., Jin, G., Bai, F., & Zhao, Z. K. (2013). *Kinetics of continuous cultivation of the oleaginous yeast Rhodosporidium toruloides.* Journal of biotechnology, 168(1), 85-89.

Xu, J., Du, W., Zhao, X., Zhang, G., & Liu, D. (2013). *Microbial oil production from various carbon sources and its use for biodiesel preparation.* Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 7(1), 65-77.

Xue, Z., Sharpe, P. L., Hong, S. P., Yadav, N. S., Xie, D., Short, D. R., y otros (2013). *Production of omega-3 eicosapentaenoic acid by metabolic engineering of Yarrowia lipolytica.* Nature biotechnology, 31(8), 734-740.

Zhang, S., Skerker, J. M., Rutter, C. D., Maurer, M. J., Arkin, A. P., & Rao, C. V. (2016). *Engineering Rhodosporidium toruloides for increased lipid production.* Biotechnology and Bioengineering, 113(5), 1056-1066.

18TCQ. Filtración de sulfuros metálicos: influencia de las variables experimentales en la calidad de los efluentes de la planta de filtrado.

Metallic sulphides filtration: influence of experimental variables on effluent quality in filtration plant.

Facundo E. Arnaudo¹, Ana María Celeda¹, Jorge P. de Celis^{2,3}.

1. INTEMIN-SEGEMAR Av. Gral. Paz 5445 Ed. 14 (1650) San Martín Pcia. de Buenos Aires.

2. Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos (LaQuiSiHe). Dto. de Química. Facultad de Ingeniería. UBA. Av. Paseo Colón 850. CABA. Argentina.

3. Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Química, (LIDIQ). Dto. Ingeniería Química, Facultad Regional Avellaneda. UTN. Ramón Franco 5050 (1874). Villa Dominico. Pcia. de Buenos Aires. facundo.arnaudo@segemar.gov.ar

Resumen

El estudio en planta piloto de la recuperación de sulfuros metálicos por separación sólido-líquido, de suspensiones concentradas, es de interés para el diseño de procesos de bajo impacto ambiental en la industria minera. En ese sentido, en este trabajo, se ensayaron diferentes paños textiles con permeabilidades de 0,2; 2,6; 5 y 14 m³/m²min en procesos de filtración realizados a presiones de bombeo de 3 y 5 bar. El análisis de los resultados obtenidos en los ensayos realizados, muestran la posibilidad de mejorar la calidad del efluente de una planta de filtración de concentrados y paralelamente optimizar la capacidad de filtración. Mediante la selección de un textil con características adecuadas, se puede disminuir la cantidad y calidad de sólidos en el filtrado y de esta manera facilitar los procesos en la planta de tratamiento de efluentes. Los ensayos realizados mostraron además que, la presión utilizada en el bombeo para el llenado de la cámara de filtración, influye tanto en la capacidad de filtración como en la conformación estructural de los sólidos en la torta. Esto permitiría regular los efectos de las posteriores etapas de expresión por presión y secado adicional por arrastre con aire que afectaría la humedad final de la torta.

Palabras clave: Filtración, Sulfuros metálicos, Medios filtrantes.

Abstract

A pilot plant study of the recovery of metallic sulfides by solid-liquid separation, of concentrated suspensions, is of interest for the design of low environmental impact processes in the mining industry. In this sense, in this work, different textile cloths with 0,2; 2,6; 5 and 14 m³/m²min permeability were tested in filtration processes carried out at pumping pressures of 3 and 5 bar. The analysis of the results obtained in the tests performed shows the possibility of improving the effluent quality in a concentrate filtration plant and, at the same time, optimizing the filtration capacity. By selecting a textile with suitable characteristics, the quantity and quality of solids in the filtrate can be reduced and in this way improve the performance of the effluent treatment plant. The tests carried out also showed that the pressure used during the pumping for the filling of the filter chamber influences both the filtering capacity and the structural conformation of the solids in the cake. This would allow regulating the effects of the later stages of expression by pressure and additional drying by air flow that would affect the final moisture of the cake.

Keywords: Filtration, Metallic sulfides, Filter media.

1. Introducción.

La extracción de minerales metalíferos se organiza en dos tipos de estructura industrial:

- la estructura integrada, donde el concentrado del mineral portador del metal obtenido en la planta de tratamiento, se trata hidro o pirometalúrgicamente para entregar al mercado un metal con el grado de pureza requerido.

-la estructura netamente extractiva cuyo objetivo es la obtención y venta de concentrados a otras empresas, que producen los metales, generalmente situadas en otros países en otros continentes: principalmente Europa y Asia.

En muchas operaciones mineras, los concentrados minerales se transportan a través de mineraloductos, que llevan los concentrados por cientos de kilómetros hasta los sitios de embarque. La suspensión del mineral fluye por el interior del ducto, tanto por el efecto de la gravedad como por la acción impulsora generada en estaciones de bombeo durante el trayecto.

Entre los ejemplos de transporte de concentrados minerales por mineraloductos, se pueden mencionar los proyectos: Ambatovy (níquel) en Madagascar, Samarco (hierro) en Brasil, Antamina (cobre y zinc) en Perú, Collahuasi (cobre) en Chile y Valentines (hierro) en Uruguay.

Cuando la suspensión mineral llega a destino, el concentrado debe ser recuperado por desaguado en plantas de filtrado donde se obtiene un sólido húmedo y un filtrado líquido. El sólido debe presentar una humedad óptima para su transporte, estimada en un rango entre el 7 y el 10%. Un mayor contenido de humedad incrementaría el costo del flete y un menor contenido de la misma podría provocar el desprendimiento de polvos y por ende, contaminación atmosférica. El filtrado que se obtiene podría tener mayor o menor contenido de partículas del sólido, dependiendo del sistema de separación elegido.

Habitualmente, la filtración de concentrados de minerales de sulfuros y óxidos metálicos se realiza mediante filtros que trabajan por presión: filtros prensa o filtros por presión de banda horizontal. La optimización del diseño pasa por maximizar la capacidad de filtración (expresada en $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$) siempre y cuando, la humedad de la torta obtenida se encuentre en el rango óptimo para el transporte. En esa línea, se impone el uso de medios filtrantes de mayor permeabilidad, operando a presiones de bombeo más elevadas. En general, se resta importancia a la cantidad de sólidos contenidos en el filtrado que, en comparación con el porcentaje de sólidos que llega a la planta, es muy bajo.

En el proyecto Valentines, se proyecta bombear el filtrado de regreso a la planta por el mismo mineraloducto. Sin embargo, en la mayoría de las plantas de filtrado se cuenta con un proceso para el tratamiento de efluentes, previo a su disposición, con el fin de cumplir con los parámetros de vertido fijados para cursos de agua y regulados por la legislación correspondiente. El tratamiento a implementar puede ser más o menos complicado, dependiendo de cuantos sólidos no se retienen en el proceso de filtrado por efecto conjunto de la granulometría de los mismos, las presiones y la permeabilidad de los medios filtrantes usados. Más aún si las partículas contenidas en el filtrado son sulfuros (de cobre, zinc, hierro etc) ya que, por oxidación dichas partículas pueden generar aniones SO_4^{2-} e incrementar la acidez.

Alternativas como el proceso de osmosis inversa, ultrafiltración o la precipitación química de sulfatos insolubles (que también deben ser separados por filtración), son opciones con costo operativo e inversiones importantes que se destinan a una etapa no productiva. Por lo tanto, resulta relevante minimizar el contenido de sólidos en el filtrado para prescindir de las operaciones de separación ya mencionadas.

Las partículas sólidas que llegan al filtrado, son aquellas que logran atravesar el medio filtrante. El mismo se trata de un paño textil que actúa como sostén para la conformación de la torta de filtrado, durante el inicio de la etapa de bombeo. Este material ofrece mayor o menor resistencia al pasaje de los sólidos según sea la calidad y disposición de los hilos de fabricación durante el tejido del mismo. Entre las características más significativas de los medios filtrantes se puede mencionar la permeabilidad de la tela y la distribución del tamaño de poros, que permiten determinar el rendimiento del material elegido.

En este contexto, el objetivo de este trabajo es ensayar paños textiles con distintas características en el proceso de separación sólido-líquido de un concentrado de sulfuro de cobre. La finalidad perseguida es la reducción del contenido de sólidos en los efluentes de la planta de filtración y al mismo tiempo mantener el rendimiento de la separación en términos de la capacidad de filtración (expresada como $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$) y el porcentaje de humedad de la torta (humedad de transporte). Además, se evalúa el efecto que, sobre la calidad del efluente, tiene la presión de bombeo durante el llenado del filtro.

2. Materiales y métodos.

2.1. Caracterización de la suspensión modelo empleada en los ensayos de filtración:

Se utilizó una suspensión de concentrado de sulfuro de cobre proveniente de un proceso de flotación. La muestra a ensayar se tomó del tanque de almacenamiento del material que ingresa a la planta de filtrado, desde un mineraloducto. Para los ensayos de filtración, se tomaron muestras representativas de la suspensión, la cual fue previamente caracterizada.

El porcentaje en masa de sólidos de la suspensión se determinó sobre una porción de la muestra, mediante secado en una balanza de humedad AND modelo MX-50, con un error del 0,01%, bajo la acción de luz halógena a una temperatura pre-establecida en 120°C, empleando una rampa de intercambio calórico programada previamente.

La densidad se determinó registrando la masa (en una balanza granataria Radwag modelo PS4500C2) de un volumen de muestra conocido, medido con una probeta de 500 ml.

Sobre otra muestra representativa, que se dejó decantar previamente, se extrajo el sobrenadante, el cual se filtró con papel de filtro para eliminar cualquier partícula remanente. Se midieron el pH y la conductividad eléctrica del líquido filtrado obtenido. Los sólidos separados durante la decantación se secaron en estufa a 65°C y se utilizaron para determinar las especies minerales presentes mediante análisis de difracción de rayos X (DRX) sobre una preparación de polvo “no orientado” utilizando un equipo Philips MPDXPert con radiación de Cu en un intervalo $2\theta = 5^\circ$ y 70° con una relación paso/tiempo de 0,03°/2s. La interpretación de las señales se realizó con un software High Score Plus PANalytical.

Los componentes mayoritarios presentes en la muestra se cuantificaron mediante un análisis por fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda (EDXRF), utilizando un equipo Shimadzu modelo XRF1700, sobre una pastilla preparada por prensado con agente aglomerante.

La granulometría de la muestra representativa de la suspensión, se determinó por tamizado en húmedo utilizando tamices con mallas ASTM con aberturas de 125, 90, 75, 53 y 45 micrones bajo chorro de agua. Las partículas retenidas en cada tamiz se secaron y se registró su masa. La distribución de tamaños de los sólidos con granulometría inferior a 45 micrones se determinó con un equipo Sedigraph 5100.

La densidad real del sólido se determinó por picnometría de gases utilizando helio de ultra alta pureza en un equipo Micromeritics Acupic 1330.

2.2. Características de los medios filtrantes ensayados:

Para los ensayos de filtración se emplearon telas filtrantes fabricadas por Tamfelt Oy. El material de los textiles utilizados en este trabajo es Poliéster (PES). La identificación y las características generales de los tejidos seleccionados, provista por el fabricante, se incluyeron en la Tabla 1.

En todos los casos se trata de telas tejidas que se producen al entrelazar hilos de urdimbre (que se extienden y mantienen a una distancia prefijada entre ellos, a lo largo de toda la tela) e hilos de trama (o relleno) que se entrecruzan con los anteriores todo a lo ancho del tejido. El tratamiento de termofijación, común a todas las telas, consiste en calentar el textil durante un tiempo prefijado; esto hace que los hilos reduzcan tensiones preexistentes llegando así, a un estado de equilibrio, mejorando la resistencia estructural de la tela y aumentando la permeabilidad, ya que al relajar las tensiones de los hilos se aumenta el tamaño de los poros (Naik & Gacén, 1985).

Tabla 1. Características de fabricación de las telas seleccionadas para los ensayos de filtración.

Identificación del fabricante	Características: del tejido, de hilos de urdimbre y trama
2206-L1-K4	Tejida, termofijada, doble calandrado en ambos lados, Multifilamento/multifilamento
2209-L1	Tejida, termofijada Multifilamento/multifilamento
2204-L1-K3	Tejida, termofijada, calandrado en ambos lados Monofilamento/multifilamento
2204-L1	Tejida, termofijada, Monofilamento/multifilamento

El calandrado es un tratamiento que se realiza solo en algunas telas. Este consiste en hacer pasar el textil por rodillos calientes que presionan ambas caras de la tela. El tratamiento le da un acabado superficial plano que modifica la distribución de los hilos aumentando la superficie que estos cubren y como consecuencia disminuye el tamaño de las aberturas de la trama de la tela.

En la Figura 1 se incluyen los esquemas de los diferentes tipos de tejido, que comúnmente se usan en los textiles empleados en procesos de filtración.

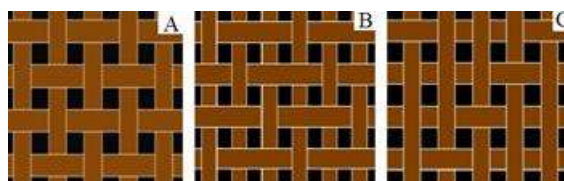


Figura 1. Tejidos: (A) tafetán (B) sarga (C) raso.

En el tejido tipo tafetán (A), cada hilo de la urdimbre se entrelaza con un hilo de la trama. El tejido tipo sarga (B), se caracteriza por el entrelazado de dos hilos de la urdimbre con un hilo de la trama en filas alternas. El tejido tipo raso (C), se caracteriza por una superficie suave y lisa que se logra pasando los hilos de la urdimbre encima de unos cuantos hilos de la trama, con un entrelazado mínimo. Estos factores determinan como son los poros de las telas, el área transversal de cada poro, el grosor de la tela y la cantidad de poros por unidad de área (Epps & Leonas, 1997). En general, la permeabilidad y la porosidad están fuertemente relacionadas entre sí. Si una tela tiene una porosidad muy alta, se puede suponer que es permeable. Ogulata (2006) y Ventosilla (2014) modelan matemáticamente el bloqueo mecánico que pueden sufrir los poros de un textil teniendo en cuenta el tamaño de los hilos, su torsión y el tipo de estructura de los hilos.

Por último, las telas filtrantes nuevas, antes de ser usadas, fueron fotografiadas empleando un microscopio óptico Laica modelo DM2500P con una cámara incorporada Laica modelo DF295.

2.3. Descripción del funcionamiento del equipo y de los ensayos realizados en el proceso de filtración:

Los ensayos de filtración de la suspensión en estudio, se llevaron a cabo utilizando un equipo en escala piloto Larox PF 0,1. El principio de funcionamiento es el de filtración por presión y en la Figura 2 se incluye un esquema general del mismo. La operatoria del filtro permite que, durante las etapas de bombeo y prensado por diafragma la presión en la cámara se mantenga constante en un valor pre-fijado de antemano.

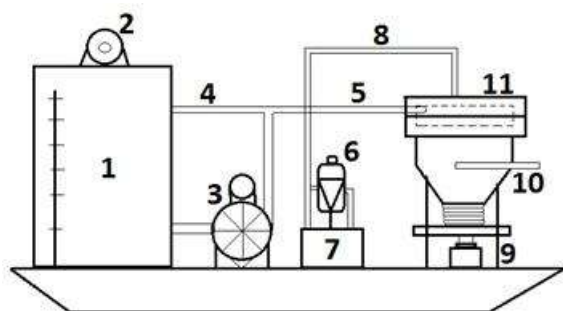


Figura 2. Esquema general del equipo y ubicación de sus componentes principales.

El equipo está provisto de una cámara de filtrado horizontal con una superficie de $0,1\text{m}^2$ (11) donde se coloca la tela filtrante previamente humedecida y tarada, cuya función es permitir que se constituya y sostener la torta de filtrado. La cámara se cierra y se abre por efecto de un pistón hidráulico (9). El

líquido filtrado se recoge por una salida en la base de la cámara (10). El diafragma de prensado, en el interior de la cámara se mueve por entrada de agua (8) desde un tanque de agua (7) mediante una bomba multiplicadora de presión (6).

Debido a que la muestra sedimenta durante el almacenamiento, la suspensión es homogeneizada mediante agitación mecánica con un agitador Baldor VL3501 de doble paleta. Luego de dispersar la totalidad de los sedimentos consolidados, se trasvasó el volumen necesario para los ensayos, al tanque del equipo (1). La homogeneidad de la pulpa en el tanque, se mantuvo en todo momento por la agitación mecánica (2) y la turbulencia que genera la bomba de doble diafragma (3) que recircula la suspensión al tanque (4), antes y después de finalizada la etapa de bombeo de material (5) a la cámara de filtrado. Previo al inicio de cada ensayo se verificó la densidad de la suspensión, tomando una muestra en la válvula situada justo antes de la succión de la bomba (3).

Se realizaron ensayos empíricos utilizando los textiles cuyas características se resumieron en la Tabla 1, operando el sistema de filtración a dos presiones de bombeo diferentes 3 bar y 5 bar, respectivamente.

El proceso de filtrado procede en tres etapas. Las mismas fueron descriptas oportunamente por (Townsend, 2003) y son:

1) *Etapas de bombeo a presión constante:* la suspensión ingresa a la cámara de filtración, por la sección (A) (Figura 3). Durante los primeros instantes, la tela filtrante retiene sólidos y se convierte en la única resistencia, dejando pasar un caudal elevado de líquido que egresa de la cámara por la sección (B), arrastrando una mayor o menor cantidad de sólidos, dependiendo del tamaño de las partículas, de la presión de bombeo y de las propias características del textil empleado. A medida que el proceso transcurre, se empieza a conformar la torta. La misma permite que el líquido pase transformándose en la mayor resistencia al flujo, ya que va creciendo gracias a los sólidos que retiene en su volumen. Al mantenerse la presión de bombeo constante, el caudal del filtrado disminuye.



Figura 3. Etapas de bombeo.

Luego del bombeo a presión constante, existe un período de “tiempo muerto” hasta el inicio de la etapa siguiente durante el cual, se produce la adecuación de los sistemas mecánicos del filtro para

poder iniciar el prensado por diafragma. Mientras tanto, el líquido filtrado continúa permeando por efecto de la presión residual existente en la cámara. Esta presión va cayendo en la medida que la cámara se va vaciando. Al finalizar la etapa de bombeo dentro de la cámara ya existe una torta y sobre ésta queda parte de la suspensión que aún no fue filtrada.

2) *Etapa de desaguado de la torta mediante prensado por diafragma:* la cámara de filtrado posee en la parte superior un diafragma elástico móvil. El mismo desciende empujado por el agua que se bombea y que ingresa por la sección (C) (Figura 4). El descenso del diafragma comprime la suspensión, que aún no fue filtrada, forzando al líquido a través de la torta. Este sistema exprime la torta, logrando extraer la mayor cantidad de líquido filtrado, que sale por la sección (B).

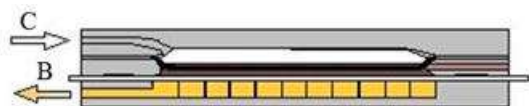


Figura 4. Etapa de prensado.

3) *Etapa de secado:* consiste en hacer circular aire a presión constante a través de la torta, para eliminar así, la mayor cantidad de líquido remanente que no pudo ser separado en las etapas anteriores (Figura 5). El aire ingresa por la sección (A), atraviesa la torta y el material filtrante, saliendo por la sección (B) con el filtrado remanente.



Figura 5. Etapa de secado.

En todos los ensayos se mantuvieron: los mismos tiempos de bombeo, de prensado por diafragma y de secado por aire. Además, se aplicó la misma presión de prensado por diafragma, como así también, se empleó el mismo caudal de aire de secado. En la Tabla 2 se detallan las condiciones utilizadas en los ensayos realizados empleando distintos materiales filtrantes.

Tabla 2. Condiciones experimentales generales empleadas en los test de filtración.

Presión bombeo: llenado cámara (bar)	3 y 5
Tiempo bombeo material a cámara (s)	15
Colección de filtrado durante llenado	4 x 400ml c/u
Presión de prensado (bar)	15
Tiempo de prensado (s)	120
Tiempo de secado (s)	90
Caudal aire de secado (l/min)	100
Puntos para toma de humedad y altura	5
Permeabilidad telas - δ p- (m^3/m^2min)	0,2; 2,6; 5; 14

Luego de finalizada la etapa de secado por aire, la cámara de filtración se despresurizó, se abrió y se retiró la tela con la torta que se formó sobre ella. Se determinó la masa de la torta por pesada en balanza granataria.

Se registraron las características y el volumen del líquido filtrado que se obtiene en el proceso, ya que éste se convierte en el efluente de la planta de filtración.

Antes de iniciar otro ensayo con la misma tela, fue necesario lavarla manualmente para mantener su eficiencia en los distintos ciclos de filtrado.

2.4. Caracterización de la torta obtenida:

A cada torta obtenida, en los ensayos con diferentes telas filtrantes, se le determinó el contenido de agua en su volumen (humedad) y la altura correspondiente. Para la determinación de la humedad se tomaron cinco puntos elegidos al azar, basados en un estudio estadístico del perfil de humedades en la torta, para asegurar la reproducibilidad de la medición. La altura de la torta se midió con un calibre, en los mismos sitios donde se extrajeron las muestras para la determinación de la humedad.

2.5. Caracterización del filtrado obtenido:

Para evaluar la influencia de la permeabilidad de las distintas telas, sobre la cantidad y calidad de los sólidos que se pierden durante el “tiempo de filtrado sucio”, en cada ensayo realizado, el líquido obtenido durante la etapa de bombeo, se recogió en fracciones de aproximadamente 400 ml en distintas probetas. A todas las fracciones de filtrado obtenido se le evaluó la turbidez en NTU (Nephelometric Turbidity Unit), empleando un turbidímetro LA MOTTE modelo TC-3000.

Se registró además, el volumen de filtrado obtenido en las otras etapas del proceso de filtración. Finalmente, en cada ensayo, se juntan los filtrados de las tres etapas en un único volumen sobre el cual se separa la fase sólida. Se pesó la masa de la totalidad de los sólidos recuperados y se determinó su distribución de tamaño de partículas.

3. Resultados y Discusión.

3.1. Caracterización de la suspensión modelo empleada en los ensayos de filtración:

En la Tabla 3 se resumen los valores obtenidos en los ensayos de caracterización realizados a la

suspensión de partida, a los sólidos que contiene y al líquido que la compone.

Tabla 3. Características de la suspensión original.

Parámetro	Valor medido
% de sólidos en la suspensión	55,5
Densidad suspensión (g/cm ³)	1,84
Conductividad eléctrica del líquido (mS/cm)	3,79
pH del líquido	6,69
Densidad real del sólido (g/cm ³)	4,2892 ± 0,0070

Se puede observar que más del 50 % de la suspensión está conformada por la fase sólida y que el medio es casi neutro.

En la Tabla 4 se detallan los componentes minerales mayoritarios, minoritarios y accesorios que conforman los sólidos de la suspensión modelo y en la Tabla 5 se incluyen los resultados del análisis químico elemental de los mismos.

Tabla 4. Resultados del análisis mineralógico del sólido separado de la suspensión original, obtenido por DRX.

Componente	Identificación	fórmula
Mayoritarios	Calcopirita	CuFeS ₂
Minoritarios	Pirita	FeS ₂
Accesorios	Esfalerita	ZnS
	Tennantita	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃
	Molibdenita	MoS
	Cuarzo	SiO ₂

Tabla 5. Análisis químico del sólido separado de la suspensión original, obtenido por EDXRF.

Analito	g/100g	Analito	g/100g
CuO	34,00	Al ₂ O ₃	0,18
Fe ₂ O ₃	28,70	P ₂ O ₅	0,09
SO ₃	16,40	CaO	0,06
As ₂ O ₃	1,00	K ₂ O	0,05
MoO ₃	3,00	SeO ₂	0,02
ZnO	0,85	Sb ₂ O ₃	0,01
SiO ₂	0,58	Ppc (100°C)	16,70
PbO	0,24		

Estos resultados muestran que el concentrado de sulfuros metálicos contiene como especie portadora de cobre a la calcopirita (CuFeS₂), que es el componente mayoritario. Otros sulfuros metálicos presentes son la pirita y la molibdenita. El hierro total analizado se reparte entre las especies calcopirita y pirita (FeS₂). La presencia de cuarzo como componente minoritario se confirma con el bajo contenido de SiO₂ que indica el análisis químico. El bajo contenido de aluminio y elementos alcalinos y alcalinotérreos indica la ausencia de arcillas u otro tipo de silicoaluminatos. La ppc a 100°C es coincidente con el contenido de SO₃ que corresponde a los sulfuros presentes en la muestra.

El tamaño de las partículas sólidas tiene una influencia significativa en el proceso de la conformación de la torta y su disposición en la estructura del material filtrante. En consecuencia, se estudió la distribución granulométrica del sólido,

obtenida por tamizado en húmedo. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Análisis granulométrico del sólido obtenido por tamizado en húmedo.

Tamaño de Partículas [µm]	Porcentaje en peso
> 125	0,3
90 – 125	1,3
75 – 90	3,2
53 – 75	10,3
53 – 45	12,1
< 45	72,8
Total	100,0

La distribución de tamaños obtenida, refleja una baja presencia de partículas superiores a 75 µm. En general, para este tipo de sulfuros este es un requerimiento importante para el transporte de suspensiones por cañerías, para evitar la sedimentación durante el trayecto. La mayor proporción de partículas (por encima del 70%) se distribuye en granulometrías menores a los 45 µm. Estos últimos se analizaron con el analizador de partículas Sedigraph 5100. Los resultados alcanzados se incluyen en la Tabla 7. En la misma, se exhibe la distribución de tamaños de los sólidos con granulometría inferior a los 45 µm en su fracción y referidos a la muestra total de sólidos. La distribución de tamaños muestra una asimetría, con un valor modal ubicado en el rango comprendido entre los 16 y 24 µm. Además, la muestra de partículas comprendidas entre los 12 y los 45 µm representa casi el 60 % de la población total.

Tabla 7. Análisis granulométrico de la fracción de sólidos con tamaños inferiores a los 45µm.

Tamaño (µm)	% m/m referido a la fracción <45µm	% m/m referido al total de sólidos
0-2	3,24%	2,36%
2-3	4,87%	3,54%
3-4	4,62%	3,36%
4-6	8,50%	6,19%
6-8	7,73%	5,62%
8-12	12,42%	9,04%
12-16	9,65%	7,02%
16-24	17,91%	13,03%
24-32	15,78%	11,48%
32-40	9,22%	6,71%
40-45	6,05%	4,40%
Total	100,00%	72,8%

3.2 Características de los medios filtrantes ensayados:

En la Tabla 8 se muestran las propiedades operativas de los medios filtrantes ensayados, incluidas en los catálogos del fabricante donde se informan los valores de permeabilidad presentada por la tela al paso de una corriente de aire, las características del filtrado de suspensiones modelo y la resistencia que ofrece al taponamiento.

Tabla8. Propiedades operativas de las telas seleccionadas.

Identificación Tela	Permeabilidad al aire (δ_p) (m^3/m^2min)	Claridad del filtrado	Resistencia al taponamiento
2206-L1-K4	0,2	excelente	normal
2209-L1	2,6	excelente	pobre
2204-L1-K3	5	normal	excelente
2204-L1	14	pobre	excelente

Las fotografías tomadas a los textiles nuevos utilizados en los ensayos empíricos se presentan en las Figuras 6 (2206-L1-K4), 7 (2209-L1), 8 (2204-L1-K3) y 9 (2204-L1).

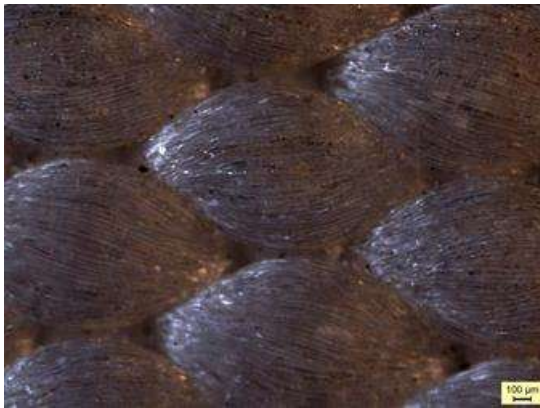


Figura 6. Tela 2206-L1-K4, $\delta_p=0,2 m^3/m^2min$.

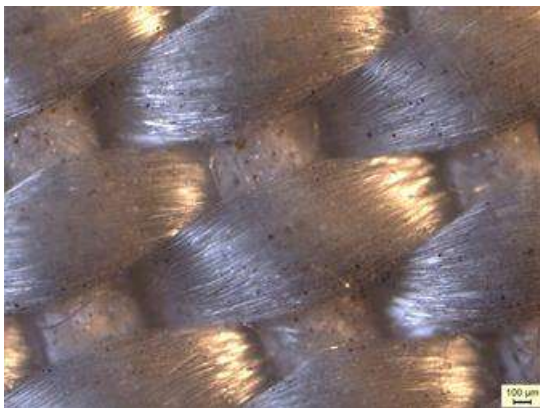


Figura 7. Tela 2209-L1, $\delta_p=2,6 m^3/m^2min$.

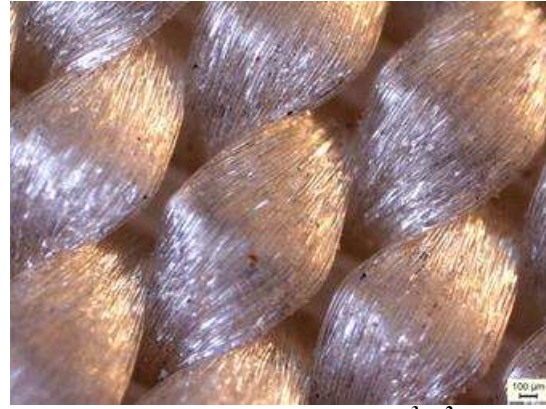


Figura 8. Tela 2204-L1-K3, $\delta_p=5m^3/m^2min$.

Las telas menos permeables poseen hilos de urdimbre multifilamento (hilos verticales). Esto se observa con mayor claridad en la tela de permeabilidad 2,6 (Figura 7). En la tela de permeabilidad 0,2 (Figura 6), no se llega a apreciar el hilo de urdimbre ya que por su acabado, los hilos horizontales lo encapsulan de manera más cerrada. En cambio, en las telas de mayor permeabilidad (Figuras 8 y 9) se pueden apreciar claramente hilos de urdimbre monofilamento.

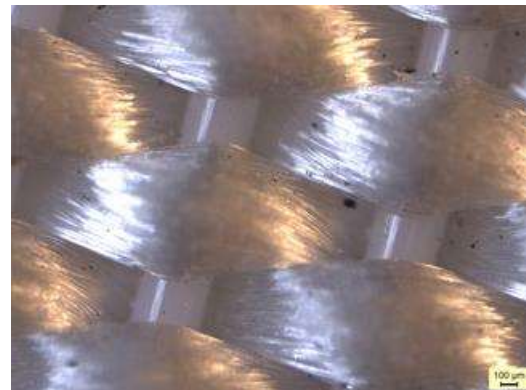


Figura 9. Tela 2204-L1, $\delta_p=14m^3/m^2min$.

En todos los casos, las telas son de tejido tipo tafetán, los hilos de la trama (hilos horizontales) son multifilamento pero, comparativamente, en la tela 2206-L1-K4 estos hilos parecen contener más filamentos que en los otros textiles y se puede observar el efecto del doble calandrado que “aplasta” a los multifilamentos de los hilos de la trama en la parte central, justo por encima del hilo de urdimbre. Este efecto se observa también, aunque en menor medida, en los hilos de la tela 2204-L1-K3, que solamente sufrió un proceso de calandrado.

Las telas que tienen un hilo de urdimbre monofilamento presentan poros más definidos, independientemente de que hayan tenido tratamiento de calandrado (2204-L1-K3) o no (2204-L1). Sin embargo, cuando este hilo es multifilamento (para las permeabilidades más bajas), éste parece

“deformarse” durante el tejido de la trama. Esto pareciera tener como consecuencia la formación de poros menos definidos. Posiblemente, esta situación podría ser la razón de una mejor retención de sólidos y mayor claridad en los líquidos filtrados (Tabla 8).

No obstante, es importante señalar que en cuanto a la resistencia al taponamiento y la claridad del filtrado líquido obtenido influye, además, la distribución del tamaño de las partículas presentes en la suspensión.

También, hay que tener en cuenta que el bloqueo mecánico de los poros por las partículas atrapadas conocido como Blinding o Taponamiento ocurre paralelamente a la formación de la torta de sólido.

3.3. Resultados de los ensayos de filtración realizados y caracterización de la torta obtenida:

En la Figura 10 se observan los resultados experimentales mediante la representación del volumen colectado (ml) en función del tiempo (segundos), cuando la presión de bombeo fue de 3 bar. Los valores graficados corresponden al tiempo demandado en la etapa de bombeo (15 s), incluyendo el tiempo de maniobras mecánicas (tiempo muerto), entre el fin del bombeo y el inicio de la etapa del prensado, donde continúa permeando el filtrado líquido.

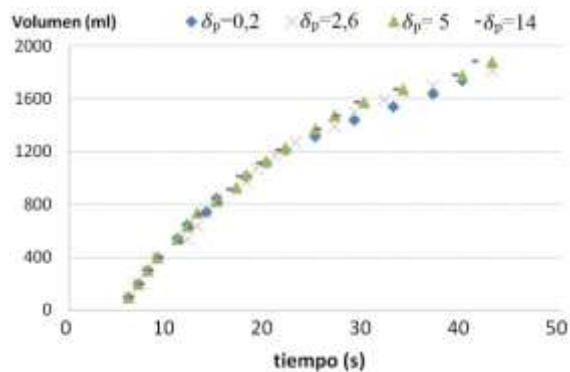


Figura 10. Volumen de filtrado en función del tiempo total de operación para ensayos a 3 bar.

Se puede apreciar que en los primeros 15 segundos donde la bomba está alimentando suspensión a la cámara de filtrado, el caudal (ml/s) se mantiene prácticamente constante. Una vez finalizado el bombeo, durante el tiempo de maniobras mecánicas, el líquido continúa filtrando desde la cámara presurizada pero con un caudal que decrece con el tiempo; esto se debe a que la diferencia de presión entre el interior y el exterior de la cámara va disminuyendo a medida que el líquido desaloja la misma. A esta presión de bombeo no se evidencian diferencias significativas en los resultados obtenidos para las distintas telas empleadas.

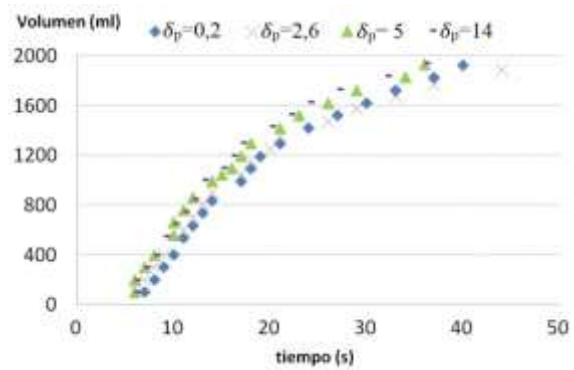


Figura 11. Volumen de filtrado en función del tiempo total de operación para ensayos a 5 bar.

Al aumentar la presión de bombeo a 5 bar (Figura 11), se mantiene la tendencia anteriormente mencionada. Sin embargo, se puede apreciar una diferencia entre los volúmenes recolectados para cada tela, donde a mayor permeabilidad, mayor es el caudal de líquido filtrado. En todo proceso de filtración de sulfuros metálicos es necesario maximizar la capacidad del filtro (expresada en $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$) manteniendo niveles de humedad aptos para el transporte de sólidos. En la Figura 12 se representa la capacidad de filtración en función de la permeabilidad de la tela filtrante, para ambas presiones de bombeo.

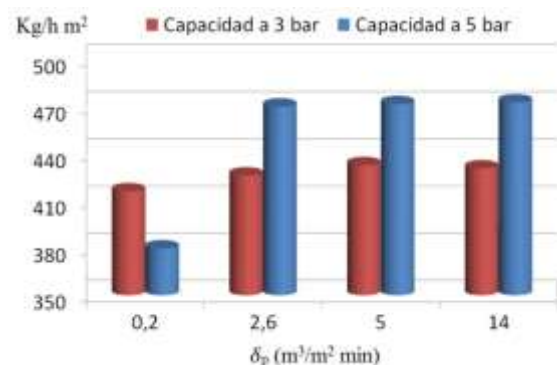


Figura 12. Capacidad de la filtración en función de la permeabilidad de la tela utilizada en la filtración.

En general, la capacidad de filtración se incrementa con el aumento de la presión de bombeo ya que, tal como se vio en las Figuras 10 y 11, inicialmente ingresa una mayor cantidad de suspensión en la cámara y por lo tanto, mayor cantidad de sólidos.

Para telas con permeabilidades entre 2,6 y 14 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{min}$ puede decirse que el aumento de la presión de 3 a 5 bar durante el bombeo de suspensión a la cámara, modifica la capacidad de filtrado en casi 10% en peso de sólido seco. El aumento de la capacidad de filtración con el aumento de la permeabilidad es aproximadamente entre el 1 a 1,5% cuando el proceso de bombeo se realizó a 3 bar. En cambio, cuando se opera a 5 bar el incremento solo fue del 0,5%. Los resultados

demuestran que, muchas veces, el aumento de la permeabilidad de la tela para una misma presión de bombeo, no se traduce en un incremento notorio de la capacidad de filtración.

A diferencia de las otras tres telas, para la de permeabilidad $0,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{min}$, en las Figuras 10 y 11 se ve que el aumento de la presión de bombeo disminuye el caudal de filtración. Por lo tanto, en la Figura 12 se observa la disminución de la capacidad de filtración.

En la Figura 13 se representa la humedad porcentual de la torta en función de la permeabilidad de la tela filtrante, para ambas presiones de bombeo.

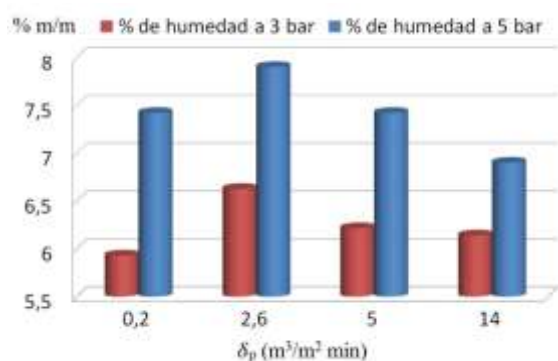


Figura 13. Humedad de la torta en función de la permeabilidad de la tela utilizada en la filtración.

La humedad remanente en la torta, para todas las telas ensayadas, se encuentran en el rango de 7 y 8%, cuando la presión de bombeo utilizada es de 5 bar. Estos valores son muy aptos para el transporte a granel del sólido, optimizando el costo del mismo y minimizando las pérdidas por emisión de partículas a la atmósfera.

Si recordamos que en todos los ensayos se mantienen iguales las condiciones del prensado y secado por aire se observa que, cuando la presión de bombeo es de 3 bar, para todas las telas se lograron humedades inferiores al 7 %; y los valores, siempre estuvieron por debajo de los obtenidos cuando se opera a 5 bar.

La mayor humedad registrada corresponde a la tela de permeabilidad $2,6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{min}$, operando a ambas presiones de bombeo. El mayor incremento porcentual en la humedad, al aumentar la presión de bombeo, se obtiene con la tela de permeabilidad $0,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{min}$. Este comportamiento se podría explicar a través del fenómeno denominado Blinding, anteriormente mencionado, por el cual, las partículas con una granulometría específica se alojan en los poros tapando pasajes críticos del medio filtrante (Wei-Ming Lu, et. al; 1996), esto causa el aumento de la resistencia al flujo y disminuye la

eficiencia del desagüe en las etapas de prensado y secado. Luego, la presencia de partículas con un tamaño “adecuado” en la distribución granulométrica de los sólidos hace que el fenómeno se produzca sobre la tela de $2,6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{min}$ independientemente del aumento de la presión y en la tela de permeabilidad $0,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{min}$ solo cuando el aumento de la presión “fuerza” la intrusión de las partículas en el medio filtrante.

Teniendo en cuenta la altura de la torta húmeda que se obtuvo en cada ensayo y la humedad determinada en cada una de ellas, en las Figuras 14 y 15 se grafica la conformación porcentual del volumen de las tortas obtenidas con distintas telas filtrantes, para presiones de bombeo de 3 y 5 bar, respectivamente.

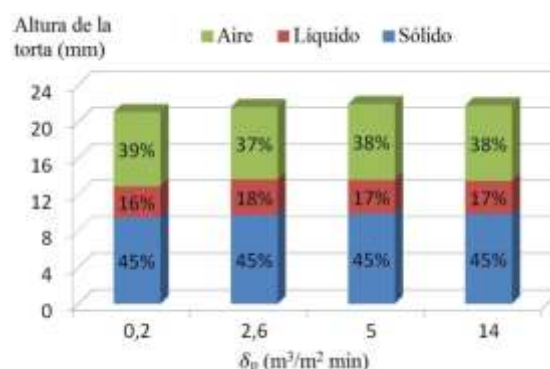


Figura 14. Conformación de la torta para la altura obtenida en función de la permeabilidad a 3 bar.

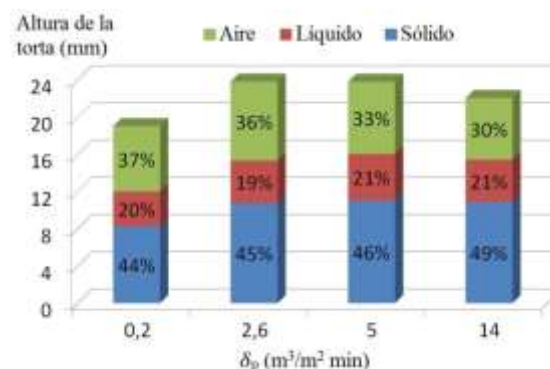


Figura 15. Conformación de la torta para la altura en función de la permeabilidad a 5 bar.

Como las condiciones de las etapas de prensado y secado por aire son iguales en todos los ensayos, la variación de la conformación volumétrica de las tortas debe estar relacionada con la estructuración inicial que adquieren los sólidos en la torta inicial que se forma en la cámara en la etapa de bombeo. Parecería ser que el proceso de bombeo a menor presión logra mantener una estructuración de los sólidos que no es influida por el cambio en la permeabilidad de la tela haciendo que, la conformación volumétrica porcentual final de la torta se mantenga prácticamente igual e

independiente de la altura de la torta (cantidad de material que entro en la cámara), tal como se aprecia en la Figura 14. Al aumentar la presión de bombeo la estructuración del sólido en la conformación de la torta inicial estaría influenciada por la permeabilidad de la tela y esto, provoca cambios en la conformación volumétrica porcentual final de la torta (Figura 15).

Estos resultados indican que, en la conformación de la torta durante la etapa de bombeo a 3 bar de presión, los sólidos forman una estructura más permeable que permite una mejor evacuación del líquido durante las etapas posteriores del prensado por el diafragma y del secado por aire, por ello, para todas las telas, la humedad de las tortas es menor a menor presión de bombeo.

2.4 Caracterización del filtrado obtenido en los ensayos:

En las Figuras 16 y 17 se muestra la variación de la turbidez (NTU) en las distintas fracciones de filtrado, recogidas sucesivamente en 3 probetas durante el inicio de la etapa de bombeo, para los ensayos realizados para cada material filtrante.

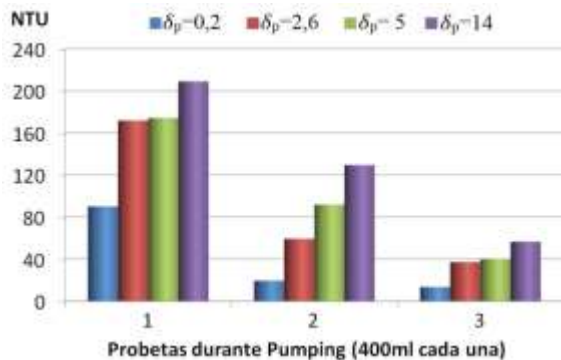


Figura 16. NTU vs. Volumen parcial recolectado para cada tela usada a la presión de bombeo de 3bar.

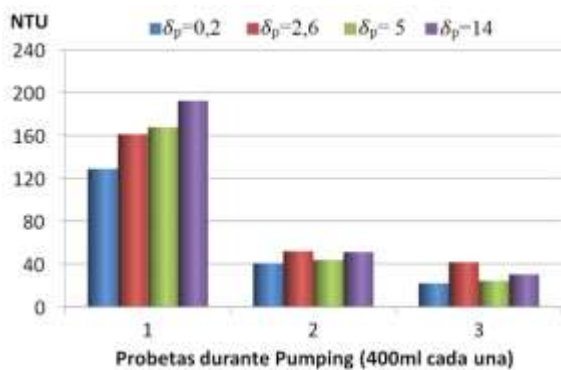


Figura17. NTU vs. Volumen parcial recolectado para cada tela usada a la presión de bombeo de 5 bar.

Puede apreciarse que, cualquiera sea la permeabilidad de la tela y la presión usada, en la medida que avanza la entrada de material a la

cámara del equipo, menor es la cantidad de sólidos que llega al filtrado. Esto se debe a la resistencia al pasaje que le ofrece la torta que se va conformando sobre el medio filtrante.

La concentración de sólidos de los filtrados totales (expresada en ppm) obtenidos en cada ensayo, usando telas de distinta permeabilidad y para ambas presiones de bombeo, se presentan comparativamente en la Figura 18.

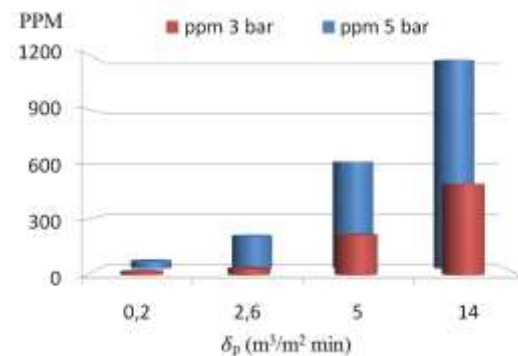


Figura 18. Contenido de sólidos en el filtrado vs. la permeabilidad de tela para ambas presiones de bombeo.

Se observa que a mayor permeabilidad de la tela, más elevada es la cantidad de sólidos que se obtienen en el filtrado total, para ambas presiones de bombeo, aunque la diferencia es superior para la tela con 14 m³/m²min de permeabilidad.

Analizando en conjunto la información suministrada en las Figuras 16, 17 y 18, se puede decir que, para todas las permeabilidades y presiones de trabajo, los primeros segundos siempre se consideran de filtrado "sucio". Luego, dependiendo de la tela y la presión de bombeo, la torta tendrá mayor o menor capacidad de mantener un filtrado limpio en las etapas sucesivas. Para la tela de mayor permeabilidad, el uso de una presión de bombeo más elevada, genera una estructura de torta con baja capacidad para mantener un filtrado limpio en etapas posteriores al bombeo. Esto produciría un filtrado total con una mayor concentración de sólidos.

Con la finalidad de profundizar el análisis de las características de los sólidos, presentes en el filtrado, se procedió a estudiar las curvas de distribución granulométrica de los mismos para las telas de permeabilidad mayor (5 y 14 m³/m²min), por ser las que mostraron un contenido más elevado de sólidos. Los resultados obtenidos sobre el total de los filtrados y para ambas presiones de bombeo se muestran en las Figuras 19 y 20, respectivamente.

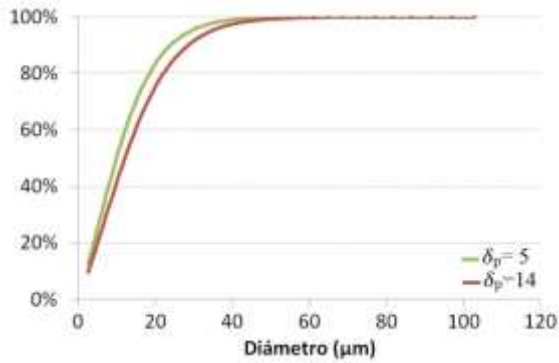


Figura 19. Distribución granulométrica de los sólidos en el filtrado a 3 bar.

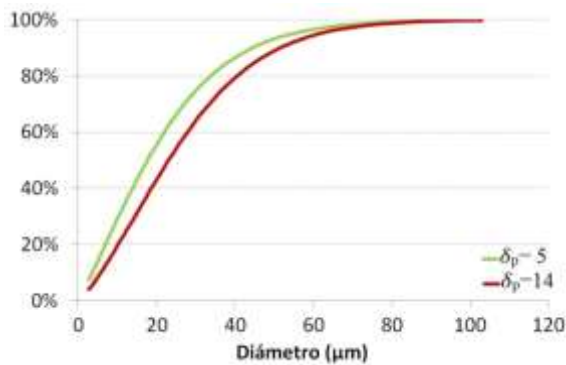


Figura 20. Distribución granulométrica de los sólidos en el filtrado a 5 bar.

Se observa que, trabajando a menor presión e independientemente de la permeabilidad de la tela, los sólidos que se obtienen son más finos (D80 entre 17 y 22 μm para presión de bombeo de 3 bar y D80 entre 33 y 40 μm para presión de bombeo de 5 bar).

Las curvas de distribución poblacional de los sólidos presentes en el filtrado, para las telas de mayor permeabilidad y para ambas presiones, se exhiben en las Figuras 21 y 22.

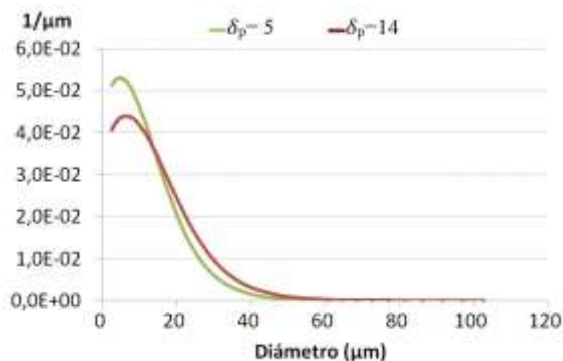


Figura 21. Probabilidad poblacional de los sólidos en el filtrado a 3 bar.

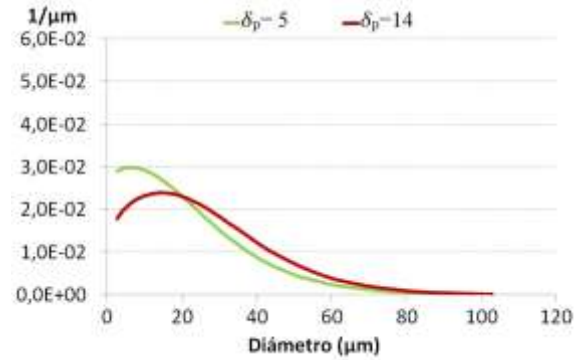


Figura 22. Probabilidad poblacional de los sólidos en el filtrado a 5 bar.

Las curvas de distribución poblacional muestran que los máximos se conservan por debajo de los 7 μm para ambas telas, trabajando a baja presión, mientras que, al aumentar la presión, para la tela de mayor permeabilidad, la mayor cantidad de partículas se encuentran en el entorno de los 15 μm .

Es decir que el aumento de la presión favorece principalmente, el pasaje de partículas más gruesas a través de ambas telas, en el inicio de la filtración. En la Figura 22 se observa como aumenta la probabilidad de obtener partículas más gruesas en el filtrado y, en particular, para la tela de mayor permeabilidad.

Este análisis estaría de acuerdo con las características de los poros que pueden verse en las imágenes de los textiles en cuestión (Figuras 8 y 9), donde es importante el hecho de tratarse de una urdimbre monofilamento en ambos casos. La falta de tratamiento de calandrado para la tela de 14 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ de permeabilidad, deja un poro más accesible a que partículas de mayor tamaño puedan atravesarla, fundamentalmente cuando son forzadas por una mayor presión de bombeo. El efecto de "achicamiento" de poros que se produce en la tela de 5 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ de permeabilidad durante el calandrado restringiría el pasaje de partículas más gruesas independientemente del aumento de presión.

4. Conclusiones.

La caracterización de la suspensión de partida muestra que el componente mayoritario es la calcopirita, siendo el cobre el metal más abundante. La fracción de partículas menores a 45 μm es marcadamente predominante en las muestras de sólidos ensayadas.

Las telas de menor permeabilidad presentan poros menos definidos que aquellas de mayor permeabilidad; este factor podría incidir en la mejor retención de sólidos y el menor contenido de

partículas en el filtrado observado para ambas presiones de trabajo.

La capacidad de filtración se incrementa con el aumento de presión para las telas con permeabilidad 2,6; 5 y 14 m³/m²min, ya que se verificó el ingreso de una mayor cantidad de suspensión a la cámara. Un comportamiento inverso se observa para la tela de permeabilidad 0,2 m³/m²min, donde disminuye el caudal de filtrado procesado y la altura de la torta obtenida, posiblemente por ofrecer una mayor resistencia.

El contenido de agua registrado en las tortas obtenidas se encuentra dentro de los límites aceptables para el transporte de sólidos, cuando el bombeo se realiza a 5 bar. Cuando la presión disminuye a 3 bar, se obtienen humedades menores, muy cercanas al rango óptimo, por lo que pueden aún ser consideradas aceptables para el transporte.

El análisis de los resultados obtenidos en los ensayos realizados, muestran la posibilidad de mejorar la calidad del efluente de una planta de filtración de concentrado de sulfuros metalíferos. Mediante la selección de un textil con características adecuadas, puede disminuir la cantidad y calidad de sólidos en el filtrado y de esta manera facilitar los procesos en la planta de tratamiento de efluentes.

Los ensayos realizados mostraron además que, la presión utilizada en el bombeo para el llenado de la cámara, influye tanto en la cantidad de material ingresado a la cámara (capacidad de filtración) como en la conformación estructural de los sólidos en la torta regulando los efectos de las posteriores etapas de expresión por presión (prensado) y secado adicional por arrastre con aire (humedad final de la torta).

Por último, la tela con permeabilidad 5 m³/m²min presentaría el comportamiento más adecuado a los requisitos de producción, de transporte y de calidad de efluente.

5. Referencias.

- Epps, H. H., & Leonas, K. K. (1997). The relationship between porosity and air permeability of woven textile fabrics. *Journal of testing and evaluation*, 25(1), 108-113.
- Lu, W. M., Tung, K. L., & Hwang, K. J. (1997). Effect of woven structure on transient characteristics of cake filtration. *Chemical engineering science*, 52(11), 1743-1756.
- Naik Kardile, A., & Gacén Guillén, J. (1985). Influencia del tratamiento y condiciones de

termofijado en los parámetros de los tejidos de calada de poliéster.

Ogulata, R.T. (2006). Air Permeability of Woven Fabrics. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*.5 (2), 1-10.

Townsend, I. (2003). Automatic pressure filtration in mining and metallurgy. *Minerals engineering*, 16(2), 165-173.

Ventosilla, J. (2014). Selección de filtro prensa y optimización de medios filtrantes para concentrados, relaves y lodos de neutralización. *Revista del Instituto de Investigación (RIIGEO) FIGMMG-UNMSM*, 17 (34), 117-124.

19TCQ. Aproximación de Cluster aplicada a la adsorción fuera de la aditividad.

Cluster approximation applied to the adsorption out of the additive.

Fabrizio O. Sanchez Varretti¹, Antonio J. Ramirez Pastor², Fernando M. Bulnes².

1, Grupo de UTN Sistemas Complejo,s SiCo, Facultad Regional San Rafael, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina. Av. Urquiza 314. 2. Universidad Nacional de San Luis, INFAP – CONICET, Ejercito de Los Andes 950, San Luis, Argentina. fabriciosanchezv@yahoo.com.ar.

Resumen

Los sólidos tienen la capacidad de retener grandes cantidades de gases o vapores condensables (Somorjai, 1972; Gregg y Sing, 1982), siendo este y otros motivos por los que la fisicoquímica de superficies encuentra aplicación en muchas tecnologías de uso industrial como en alimentos, medicamentos y en un gran número de otras ramas industriales. Estas actividades resultan en la emisión a la atmósfera de gases como CO₂, CO, SO₂, NO_x y H₂S entre otros. Estos gases traen aparejados problemas al medio ambiente como la lluvia ácida, corrosión, disminución de la capa de ozono e incremento de la toxicidad del aire. A su vez es vital contar con herramientas, tanto experimentales como teóricas para comprender estos fenómenos fenómeno. Es por todo esto que se hace imprescindible el desarrollo de modelos teóricos cada vez más refinados, capaces de dar cuenta de las principales propiedades tanto del adsorbato como del adsorbente, de las interacciones que existen entre los mismos y de las estructuras subyacentes en la fase adsorbida. En el presente trabajo se muestra una aproximación teórica que reduce el tiempo de cálculo de los experimentos numéricos de adsorción teniendo en cuenta la adsorción no aditiva.

Palabras clave: adsorción, simulación, Monte Carlo, no aditiva.

Abstract

Solids have the capacity to retain large amounts of condensable gases or vapors (Somorjai, 1972; Gregg and Sing, 1982), this and other reasons why surface physics chemistry finds application in many technologies for industrial use such as food, medicines and in a large number of other industrial branches. These activities result in the emission into the atmosphere of gases such as CO₂, CO, SO₂, NO_x and H₂S among others. These gases bring problems to the environment such as acid rain, corrosion, depletion of the ozone layer and increased air toxicity. At the same time, it is vital to have tools, both experimental and theoretical, to understand these phenomenon. It is for all this that the development of increasingly refined theoretical models, capable of accounting for the main properties of both the adsorbate and the adsorbent, the interactions between them and the underlying structures in the adsorbed phase is essential. In the present work a theoretical approach is shown that reduces the calculation time of the numerical adsorption experiments taking into account the non-additive adsorption.

Keywords: adsorption, simulation, Monte Carlo, non-additive.

1. Introducción

La descripción teórica de la adsorción es un problema complejo de la ciencia de superficies que data de muchos años y que en el presente no tiene aún una solución general (Gregg y Sing, 1982; Clark, 1970; Steele 1974; Adamson 1990). Además la adsorción sobre superficies ve incrementada su complejidad debido a la gran generalidad que presenta y a las interacciones involucradas (Hill, 1960; Rudzinski y Everett 1992). A pesar de que el problema de las interacciones está muy lejos de ser resuelto, una cantidad importante de modelos y aproximaciones han sido desarrolladas en el marco de modelos simplificados de adsorción en una o varias capas.

En 1916, Langmuir (Langmuir, 1916), pionero en estudios sobre adsorción en superficies, propuso un modelo de gas de red muy simple para describir la adsorción en monocapa. Tres suposiciones básicas caracterizan al modelo: las moléculas no interactúan lateralmente entre sí, pueden ocupar sólo un sitio de la red (monómeros) y no está permitido que se apilen unas sobre otras para formar capas de adsorción superiores (la adsorción está restringida a la monocapa).

En 1938 Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Brunauer et al. 1938) basándose en la teoría de Langmuir, propusieron un modelo de adsorción en multicapa que ha sido utilizado con gran éxito hasta nuestros días. Aunque en esta nueva teoría las moléculas sólo pueden adsorberse en un sitio, está permitido que se “apilen” unas sobre otras para que formen la multicapa. Al igual que en el modelo de Langmuir, no se consideran interacciones laterales. No obstante, el modelo tiene en cuenta la energía de adsorción de las moléculas tanto en la monocapa como en las capas superiores.

Cuando las moléculas del adsorbato pueden ocupar más de un sitio de red, decimos que la adsorción es con múltiple ocupación de sitios. La solución dada por Flory y Huggins es una generalización de la aproximación de Bragg-Williams (Steele 1974) (campo medio) y sólo es válida para describir la adsorción de grandes moléculas sobre sustratos homogéneos. Una generalización de la isoterma de BET en la cual se consideran interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato fue propuesta por Hill (Rudzinski y Everett 1992). En este modelo sólo interactúan las partículas que se encuentran en la monocapa.

Trabajos recientes de Rinaldi et al. (Rinaldi et al. 2008) analizan el proceso de adsorción de mezclas binarias interactuantes de gases que contienen dos

tipos distintos de partículas sobre redes triangulares, todo esto a través de simulación de Monte Carlo en el marco del modelo de gas de red. Recientemente, García (García et al. 2012) obtuvieron el diagrama de fase que caracteriza la transición que ocurre en sistemas monoméricos interactuantes. Veamos a continuación dos aproximaciones teóricas que nos permitirán modelar la adsorción de mezclas binarias.

Por otro lado en trabajos de la misma época se estudió la termodinámica de adsorción de un modelo de red de gas con interacciones no aditivas entre las partículas adsorbidas. Donde se suponía que la energía que un cierto átomo con cualquiera de sus vecinos más cercanos depende fuertemente del estado de ocupación de sus primeros vecinos, siendo analizado este caso por medio de simulaciones de Monte Carlo (Pinto et al. 2008). Por último un trabajo reciente tiene como objetivo analizar mediante los enfoques de clúster teóricos (CA) y cuasi químicos (CC) el comportamiento de la fase adsorbida de una mezcla binaria de gases variando los potenciales químicos de cada especie (Sanchez-Varretti, 2017).

2. Materiales y métodos

2.1 Aproximaciones teóricas

Normalmente es deseable conocer el valor real del área específica de un sólido antes de que si posee un área superficial mayor o menor que otro sólido de referencia. Por este motivo es deseable introducir algunas complejidades (interacciones laterales por ejemplo) con el fin de representar y caracterizar en forma más precisa las superficies estudiadas.

2.2. Aproximación de Racimo

La suposición fundamental en que se sustenta la aproximación de racimo es que el sistema puede ser considerado como la repetición de pequeños subsistemas idénticos. La aplicación de dicha aproximación puede ser esquematizada de la siguiente manera:

a) se construye una imagen de la red inicial a través de su subdivisión en un conjunto de “racimos” donde cada racimo es un subconjunto de sitios.

b) para cada racimo se construye un sistema de exacto de ecuaciones, en base a las probabilidades de aparición de cada posible configuración de partículas.

c) se cierra el conjunto de ecuaciones, teniendo en cuenta la distribución original de los racimos sobre la red inicial. Luego, la construcción de la función

de partición de uno de tales subsistemas (racimo) se lleva a cabo identificando todas sus configuraciones posibles, lo cual posibilita la determinación de las cantidades termodinámicas de interés.

En el caso de un problema enmarcado en el contexto del gas de red, el racimo estará constituido un arreglo de MC sitios adsorptivos con condiciones de borde periódicas, alojando N_C partículas adsorbidas. Esto define el cubrimiento θ_C del racimo, $\theta_C = N_C/M_C$, que se supone es “aproximadamente” igual al cubrimiento superficial θ .

Consideremos entonces el caso general, partículas interactuantes y heterogeneidad superficial. La contribución a la función de partición gran canónica del sistema, correspondiente a cierta configuración de la fase adsorbida (que denotamos por i) está dada por la siguiente expresión:

$$S_i = \exp\{1/k_B T [\sum_k N_{C,k}(\mu + \epsilon_k)]\} \quad (1)$$

donde $N_{C,k}$ representa la cantidad de partículas adsorbidas en sitios de energía de adsorción ϵ_k en el racimo, en tanto que w simboliza la contribución a la energía total del sistema, proveniente de las interacciones laterales sobre el racimo. La isoterma de adsorción puede ser fácilmente evaluada, a través de la relación:

$$\theta_C(\mu) = M_C^{-1} S_T^{-1} \sum_i N_C(i) S_i \quad (2)$$

donde $N_C(i)$ es el número de partículas en el racimo para la configuración i y S_T la función de partición, dada por:

$$S_T = \sum_i S_i \quad (3)$$

Es importante destacar que la aplicación de la aproximación de racimo está limitada por la eventual complejidad asociada a la determinación de todas las contribuciones al tener que contar todas las configuraciones posibles en el adsorbato con sus correspondientes degeneraciones y su contribución a la cantidad de interés. En algunos casos, la simulación de Monte Carlo y la Aproximación de Racimo pueden complementarse adecuadamente para optimizar el estudio de ciertos sistemas. Este es el caso por ejemplo, de la difusión de especies fuertemente interactivas, donde la aparición de metaestabilidades energéticas dificulta considerablemente la simulación computacional de isothermas de adsorción. En la sección siguiente veremos los fundamentos de la simulación de Monte Carlo, base de los experimentos computacionales realizados en este trabajo.

3. Simulación numérica

Analizamos ahora el proceso de adsorción de gases interactuantes que contienen un solo tipo de partícula, A , en un sustrato bidimensional. Las energías implicadas en el proceso de adsorción son dos: (1) ϵ_0 , energía de interacción entre un monómero y un sitio de la red; (2) w_{AA} , energía de interacción entre dos vecinos más cercano para partículas del tipo A . El proceso se controla a través de isothermas parciales y totales, calores diferenciales de adsorción y la energía del sistema, y que aparecen como muy sensibles a todas las interacciones laterales.

Nos centramos en el caso de las interacciones laterales repulsivas, donde se observó una rica variedad de ordenaciones estructurales en la capa adsorbida, dependiendo del valor del parámetro w_{AA} . En el marco de la aproximación de gas de red supondremos, al igual que en el caso de gases simples, que la superficie homogénea está representado por una red bidimensional de $M = L \times L$ sitios de adsorción, con condiciones de contorno periódicas. El sustrato se expone a un gas ideal A , a la temperatura T y con potencial químico μ_A . Las partículas pueden ser adsorbidos sobre el sustrato con la restricción de un máximo de una partícula adsorbida por sitio y que sólo se consideran las energías de interacción a vecino más cercano (NN). Vamos a introducir la variable ocupación c_i . Los parámetros de la energía del modelo son:

(A) ϵ_0 , energía de interacción entre un monómero (tipo A) y un sitio de la red.

(B) w_{AA} , energía de interacción lateral entre un par A - A NN.

Bajo estas consideraciones, la fase adsorbida se caracteriza por el Hamiltoniano:

$$H = 1/2 \sum_i^M \sum_{l \in \{NN, i\}} [w_{AA} \delta_{c_i, c_{i,l}}] + \sum_i^M (\epsilon_A \delta_{c_i, 1}) - \sum_i^M (\mu_A \delta_{c_i, 1}) \quad (4)$$

donde δ es la delta de Kronecker y $l \in \{NN, i\}$ significa que para un sitio dado i , la suma corre sobre sus sitios vecinos más cercano. En esta contribución, el potencial químico es variable. Además, nos centramos en el caso de las interacciones laterales repulsivas entre las partículas adsorbidas ($w_{ij} > 0$), ya que, como veremos, para este caso aparecen las diferentes estructuras en la fase adsorbida. Finalmente, ϵ_0 se ajusta igual a cero, sin ninguna pérdida de generalidad. Se genera una configuración inicial de partículas adsorbidas para un valor dado de temperatura T y potencial químico μ_A . Entonces se inicia un proceso de adsorción-desorción, donde un sitio es escogido al azar y se hace un intento de cambiar su estado de ocupación

de acuerdo con el esquema de Metropolis de probabilidades.

Un paso Monte Carlo (MCS) se logra cuando los M sitios han sido probados para cambiar su estado de ocupación. El algoritmo básico para llevar a cabo un MCS durante la simulación se puede resumir de la siguiente manera:

- (i) Establecer el valor de μ_A y temperatura T.
- (ii) Establecer un estado inicial x_N colocando de forma aleatoria N moléculas en la red.
- (iii) Elegir al azar uno de los componentes de la mezcla $\rightarrow X (X \equiv A)$.
- (iv) Elegir al azar uno de los M sitios, i y generar un número aleatorio $\xi \in [0, 1]$
 - (a) si el sitio i está vacío, y $\xi < W_{ads}$, entonces adsorber una partícula X en i, de lo contrario, la transición es rechazada.
 - (b) si el sitio i está ocupada por una partícula X, y $\xi < W_{des}$, a continuación, la molécula X se desorbe de i, de lo contrario, la transición se rechaza.
- (v) Repetir desde (iii) M veces.

W_{ads} y W_{des} son las probabilidades de transición de un estado con N partículas a un nuevo estado con N + 1 y N - 1 partículas, respectivamente. Siguiendo el esquema de Metropolis, estas probabilidades son dadas por:

$$W_{i \rightarrow j} = \min[1, \exp(-\beta \Delta H)] \quad (5)$$

donde $\Delta H = H_f - H_i$ es la diferencia entre los Hamiltonianos de los estados inicial y final, y $\beta = 1/k_B T$. La aproximación al equilibrio termodinámico se controla a través de las fluctuaciones en el número N de partículas adsorbidas. Los primeros m0 MCS se descartan con el fin de alcanzar el equilibrio, después de que los valores medios de las magnitudes termodinámicas, como isothermas totales y parciales se obtienen como promedios simples sobre m sucesivas configuraciones no correlacionadas:

$$\theta(\mu_A) = \langle N_A \rangle / L^2 \quad (6)$$

donde θ , es el cubrimiento superficial total, que se define, como $\theta = N/M$; $\langle \dots \rangle$ denotan medias sobre las configuraciones estadísticamente correlacionadas.

3. Resultados y Discusión

La termodinámica de adsorción superficial de un gas de red sobre una topografía energética homogénea, en presencia de interacciones laterales en la fase adsorbida, es estudiada mediante aproximación de racimo donde se analiza su comportamiento a través de las isothermas de adsorción totales.

Los resultados obtenidos han sido comparados con simulaciones de Monte Carlo. El sistema que consiste en N moléculas adsorbidas sobre la red de sitios ($N = N_A$, siendo N_A el número de moléculas de las especies A), a una determinada temperatura T. Se define la variable de ocupación c_i ; $c_i = 0$ si el sitio i está vacío, y $c_i = 1$ si el sitio i está ocupado por una partícula A.

El objetivo de la presente contribución es explorar un caso simple que conserva las principales características de la presencia de interacciones no aditivas para extraer conclusiones generales sobre cómo estas interacciones afectan el comportamiento de las cantidades adsorbidas. Hemos usado las energías de interacción no aditiva más simples, asumimos que W_{ij} tiene diferentes valores posibles, W_1, W_2, \dots, W_z dependiendo de cuántos primeros vecinos están realmente presentes en las proximidades de un átomo dado. Entonces, consideramos que la energía de interacción entre un átomo cualquiera de sus vecinos más cercanos varía linealmente con el número de ellos. Consideraremos el caso donde W_m varía linealmente con m y $W_z = W$ (siendo z el número de coordinación de la red). Siguiendo [21], introducimos el parámetro de no aditividad, $P = W_1/W_z$ como una medida de la relación entre la unión más fuerte y la unión más débil posible en el sistema:

$$W_m/W = (Pz-1)/(z-1) - m(P-1)/(z-1) \quad (7)$$

El significado y la importancia de P para describir la situación física se puede apreciar en la figura 1, donde W_m se representa como una función del parámetro no aditivo. La figura 1 y Eq. (9) confirma que el problema se reduce al caso aditivo cuando $P = 1$ ($W_1 = W_2 = \dots = W_z$). Para $P < 1$ ($P > 1$), cada interacción es más débil (más fuerte) que en el caso de aditivo como lo muestra la figura.

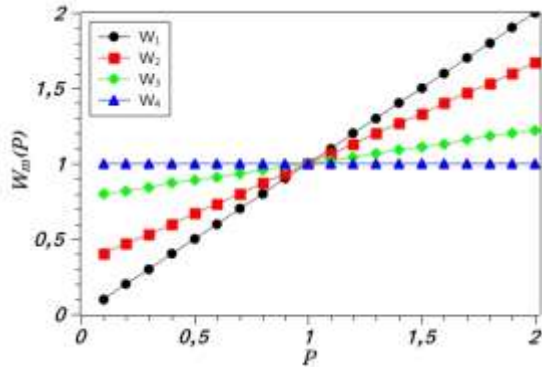


Figura 1. Interacciones adsorbato-adsorbato $W_m(P)$ como función del parámetro de no aditividad P .

Con el fin de simplificar el análisis de todo el espacio de fase, que incluye varios valores de $w_{AA}/k_B T$, vamos a analizar el caso aditivo como se ve en la figura 2. Luego analizaremos el efecto de la no aditividad.

En la Fig. 2, mostramos las típicas isothermas de adsorción para el caso $P = 1$, donde el modelo se reduce a la interacción aditiva. A altas temperaturas, las isothermas están cerca del caso de la Isotherma de Langmuir (gas de red sin interacción lateral), es decir,

$$\theta(\mu) = \exp\beta(\mu - \epsilon) / (1 + \exp\beta(\mu - \epsilon)) \quad (8)$$

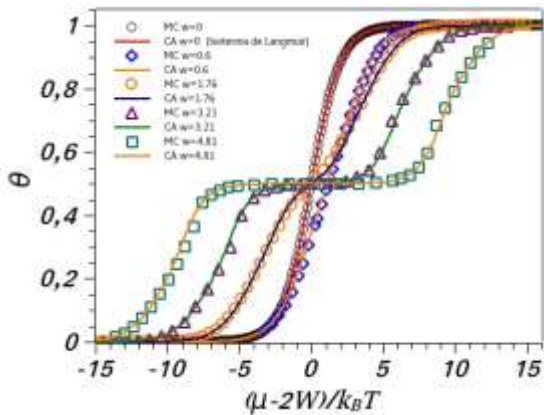
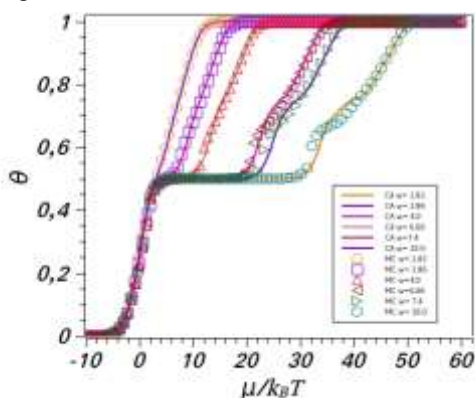


Figura 2. Isothermas de adsorción para varios valores de interacción aditiva.

A bajas temperaturas, una amplia meseta ocurre alrededor de la mitad del cubrimiento. Esta meseta corresponde a la fase de red-gas ordenada $c(2 \times 2)$. En la figura 3, las isothermas de adsorción para



interacciones repulsivas entre las partículas se presenta para diferentes temperaturas expresadas en términos de $W/k_B T$ ahora para el caso $P = 0.7$.

Figura 3. Isothermas de adsorción para dieversos valores de interacción no aditiva, $P=0,7$.

A temperatura suficientemente alta, recuperamos el caso Langmuir como se espera. Al disminuir la temperatura de las isothermas muestran una amplia mesetas que revela la existencia de una estructura $c(2 \times 2)$ ordenada. Un comportamiento llamativo aparece a temperaturas más bajas donde las isothermas muestran una segunda meseta en el cubrimiento $2/3$. La presencia de esta segunda fase es más evidente a medida que la temperatura disminuye. Podemos observar en todos los casos que la aproximación de cluster representa correctamente los experimentos computacionales de Monte Carlo.

4. Conclusiones

Se han analizado dos enfoques, uno analítico y otro de simulación computacional para el problema de la adsorción interactuante. Los resultados teóricos presentan una muy buena concordancia cualitativa y cuantitativa con los datos de simulación computacional. La suposición tradicional y ampliamente utilizada de aditividad de la energía de interacción entre átomos adsorbidos para un red de gas se reemplaza por uno más realista, estableciéndose que la energía que une ciertos átomos con cualquiera de sus Los vecinos más cercanos dependen en gran medida del estado de ocupación en la primera esfera de coordinación de ese átomo. Es bastante obvio que el modelo considerado aquí es altamente idealizado y no está destinado a reproducir un sistema particular estudiado experimentalmente. Sin embargo, la intención de este trabajo es (1) identificar y caracterizar el características más prominentes de las funciones termodinámicas esperadas para este modelo simple y (2) sacar conclusiones generales sobre efectos de la no aditividad en las interacciones en tales cantidades y (3) proporcionar una base para la evaluación de hallazgos experimentales ings en sistemas que ciertamente presentan desviaciones de la aditividad en las interacciones ad-ad. Para los valores del parámetro de no adición P inferior a 1, es posible distinguir la presencia de diferentes fases ordenadas a baja temperatura dependiendo del cubrimiento de la superficie. La aproximación de cluster cumple con si función de modelo simplificado que representa las interacciones del sistema.

5. Referencias

Adamson, A.W. (1990). *Physical Chemistry of Surfaces* - Ed. John Wiley and Sons.

Brunauer, S.; Emmett, P. H. Teller, (1938). *E. J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.

Clark, A. (1970). *The Theory of Adsorption and Catalysis* - Ed. Academic Press.

García, G. D.; Sánchez-Varretti, F. O.; Ramirez-Pastor, A. J.; Bulnes, F. (2012). *Surface Science* 606, 1-2, 83–90.

Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* - Ed. Academic Press - ISBN 0-12-300956-1.

Hill, T. L. (1960). *An Introduction to Statistical Thermodynamics* - Ed. Addison-Wesley – ISBN 0-201-02840-9.

Langmuir, I. (1916). *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221-95.

Rinaldi, P.; Bulnes, F.; Ramirez-Pastor, A.J.; Zgrablich, G. (2008). *Surface Science* 602 1783-1794.

Rudzinski, W.; Everett, D. H. (1992). *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces* Academic Press - ISBN 0-12-601690-9.

Sanchez Varretti, F. O.; García, G. D.; Pasinetti, P. M. Ramirez-Pastor, A. J. (2014). *Adsorption Journal of the International Adsorption Society* 20, 855.

Somorjai, G. A. (1972). *Principles of Surface Chemistry* - Ed. Prentice-Hall - ISBN: 0-13-7106-08-4 .

Steele, W. A. (1974). *The interaction of gases with solid surfaces* - Ed. Pergamon Press.

Milchev, A., Paunov, M., (1981). *Surf. Sci.* 108 25.

Pinto, O.A., Ramirez-Pastor, A. Nieto, J., F. (2008) *Adsorption thermodynamics of a lattice–gas model with non-additive lateral interactions. Surface Science* 602 1763–1769.

Sanchez-Varretti, F. O., Pasinetti, P. M., Bulnes, F. M., Ramirez-Pastor, A. J. (2017) *Adsorption of laterally interacting gas mixtures on homogeneous surfaces. Adsorption, Volume 23, Issue 5, pp 651–662.*

20TCQ. Optimización Energética aplicada al Proceso de Producción de Biodiesel a partir de Aceites Vegetales Usados

Energy Optimization of the Biodiesel Production Process from Used Vegetable Oils

María Fernanda Laborde^{1,2}, Medardo Serna González³, José María Ponce Ortega³, Ana María Pagano¹,
María Cristina Gely¹

1. Núcleo TECSE, Depto. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), Av. Del Valle 5737, (7400) Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. 3. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Gral. Francisco J. Múgica S/N, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán, México.

Email: fernanda.laborde@fioi.unicen.edu.ar

Resumen

En este trabajo se presenta la optimización energética para el proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales usados (AVUs) con catálisis ácida para la esterificación y catálisis básica para la transesterificación. Se simula el proceso en Aspen Plus® para una capacidad de procesamiento de 680,7 kg/h de AVUs considerando que los mismos están compuestos por una mezcla de aceite de 72,82% girasol y 27,13% de soja, considerados éstos constituidos principalmente por los triglicéridos linoleico y oleico, un 78% y 22% para el de girasol y en un 70% y 30% para el aceite de soja, respectivamente. Se aplica una superestructura donde se involucran todas las corrientes del proceso de esterificación y transesterificación para obtener la red de intercambio de calor (RIC), utilizando para su resolución el software GAMS®, obteniéndose un calor mínimo externo de 68,72 kJ/s con 10 equipos. Y mediante la aplicación de la metodología de optimización por programación lineal se obtuvo un mínimo de 9 equipos con un calor de servicio de 68,80 kJ/s.

Palabras clave: Red de Intercambio de Calor, Biodiesel, Esterificación, Transesterificación.

Abstract

This work presents an energetic optimization for the biodiesel production process from used vegetable oils (UVO) with acid catalysis for the esterification and basic catalysis for the transesterification. The process is simulated in the software Aspen Plus® for a processing capacity of 680,7 kg/h of UVO considering that they are composed of a mixture of 72,82% of sunflower and 27,13 of soy, which are mainly constituted by linoleic and oleic triglycerides, a 78% and 22% for the sunflower and 70% and 30% for the oil soy, respectively. A superstructure that involves all the process streams is used to obtain the optimal heat exchanger network (HEN) with a minimum hot utility of 68,72 kJ/s with 10 units, where the software GAMS® was used to solve the corresponding model formulation. Whereas, using a linear programming formulation the targets of 9 units with minimum hot utility of 68,80kJ/s were obtained.

Keywords: Heat Exchange Networks, Biodiesel, Esterification, Transesterification.

1. Introducción

Los biocombustibles de segunda generación son una alternativa comprometida con el medio ambiente (Babazadeh *et al.*, 2017). La utilización de aceites vegetales usados (AVUs) para la producción de biodiesel es de interés creciente día a día, ya que es una materia prima económica para la producción de biodiesel en la mayoría de los países del mundo. El

precio del AVUs es relativamente más barato en comparación con los aceites vegetales frescos (Babazadeh *et al.*, 2017; Demirbas, 2009).

El biodiesel, es un combustible renovable, biodegradable, técnicamente factible, económicamente competitivo, no tóxico, portátil, ecológico y fácilmente disponible (Bhuiya *et al.*, 2016; Hwang *et al.*, 2016). Por otra parte, la escasez

de reservas de combustible de petróleo ha convertido a la energía renovable en una fuente de energía alternativa atractiva para el futuro.

El biodiesel químicamente se define como el éster monoalquílico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables, como por ejemplo aceites vegetales o grasas animales, para utilizarlos en motores Diesel (Santana *et al.*, 2010).

La transesterificación consiste en la reacción entre el aceite vegetal u otra grasa con un alcohol de cadena corta (generalmente metanol o etanol) en presencia de un álcali o en medio ácido. El AVU debe cumplir ciertos requisitos para poder ingresar al reactor de transesterificación tales como un contenido de humedad inferior a 0,1%, porcentaje despreciable de impurezas y un grado de acidez inferior al 0,5% (Berrios *et al.*, 2007; Bouaid *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2003). Los AVUs suelen superar este valor de acidez como resultado de haber sido sometidos a elevadas temperaturas (p.e. en la cocción de alimentos), por lo cual se hace imprescindible someterlos a un pre-tratamiento de esterificación, a fin evitar una posible reacción de saponificación en la posterior transesterificación catalítica dificultando la separación de los ésteres de la glicerina y reduciendo el rendimiento del biodiesel (Talebian-Kiakalaieh *et al.*, 2013).

Desde el año 2002, se han desarrollado en Argentina distintas experiencias sobre la producción de biodiesel a partir de AVUs (Garrido, 2010). En el año 2006 se sancionó en el Congreso de la Nación la Ley N° 26093 que regula y promueve la producción y uso sustentable de biodiesel. Esta ley establece que todo combustible líquido caracterizado como gasoil o diesel oil que se comercializa dentro del territorio nacional, debe ser mezclado con biodiesel, en un porcentaje del 5% como mínimo a partir del año 2010.

Actualmente, los niveles de corte del gasoil se han ampliado al 7% (Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible, 2017). A partir del año 2008, se crea en la Provincia de Buenos Aires el programa provincial para la recolección y reciclado del aceite vegetal usado, “Plan BIO”, en donde más de 100 municipios se han adherido al programa (Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible, 2017), con lo cual se ha fomentado en Argentina la producción de biodiesel.

Las técnicas de integración de calor han tenido una rápida evolución. Una de las primeras es la metodología de Punto de Pliegue (Pinch) que puede ser usada para evaluar la eficiencia energética de los

procesos. La tecnología “Pinch” fue desarrollada en los años 1982-1983 diseñando redes de intercambio de calor para procesos individuales (Linnhoff *et al.*, 1982; Linnhoff *et al.*, 1983). El interés continuo en el desarrollo y uso de técnicas de integración energética dio lugar a fuertes representaciones en varios algoritmos como programación lineal, programación mixto-entera lineal, programación no lineal y programación mixta-entera no lineal (Morar *et al.*, 2010). La metodología de programación mixta-entera lineal ha sido utilizada recientemente por Hong *et al.* (2017) para abordar la síntesis de redes de asignación de agua integradas al calor.

La generación de una superestructura consiste en una representación en etapas dentro de las cuales puede ocurrir intercambio de calor entre corrientes calientes y frías. Su simplicidad habilita la consideración simultánea de factores de diseño sin las limitaciones de un análisis secuencial (Inchaurregui-Méndez *et al.*, 2015; Yee *et al.*, 1990). Los modelos de optimización generados en base a superestructuras pueden resolverse a través del entorno de modelación GAMS® (Isafiade *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2016; Luo *et al.*, 2016).

En el diseño y evaluación de procesos, programas computacionales tales como Aspen Plus® y Aspen Energy Analyzer®, constituyen valiosas herramientas que proporcionan un entorno de simulación apto para optimizar distintas alternativas tecnológicas del proceso y posibles redes de intercambio de calor (Aspentech, 2017).

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo la optimización energética del proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales usados mediante formulación matemática, haciendo uso de una superestructura y de un modelo de programación lineal para evaluar las posibles alternativas de intercambio calórico entre las corrientes disponibles del proceso.

2. Materiales y métodos

En este trabajo se realiza la optimización energética del proceso de producción de biodiesel simulado en Aspen Plus® (Aspentech, 2017), Figura 1. En este modelo de simulación se utilizó un caudal másico de AVUs de 680,7 kg/h considerando que los mismos

están compuestos por una mezcla de aceite de 72,82% girasol y 27,13% de soja, considerando que éstos están constituidos principalmente por los triglicéridos linoleico y oleico, un 78% y 22% para el de girasol y en un 70% y 30% para el aceite de

soja, respectivamente. Se considera los AVUs con un 6% de ácidos grasos libres (AGL).

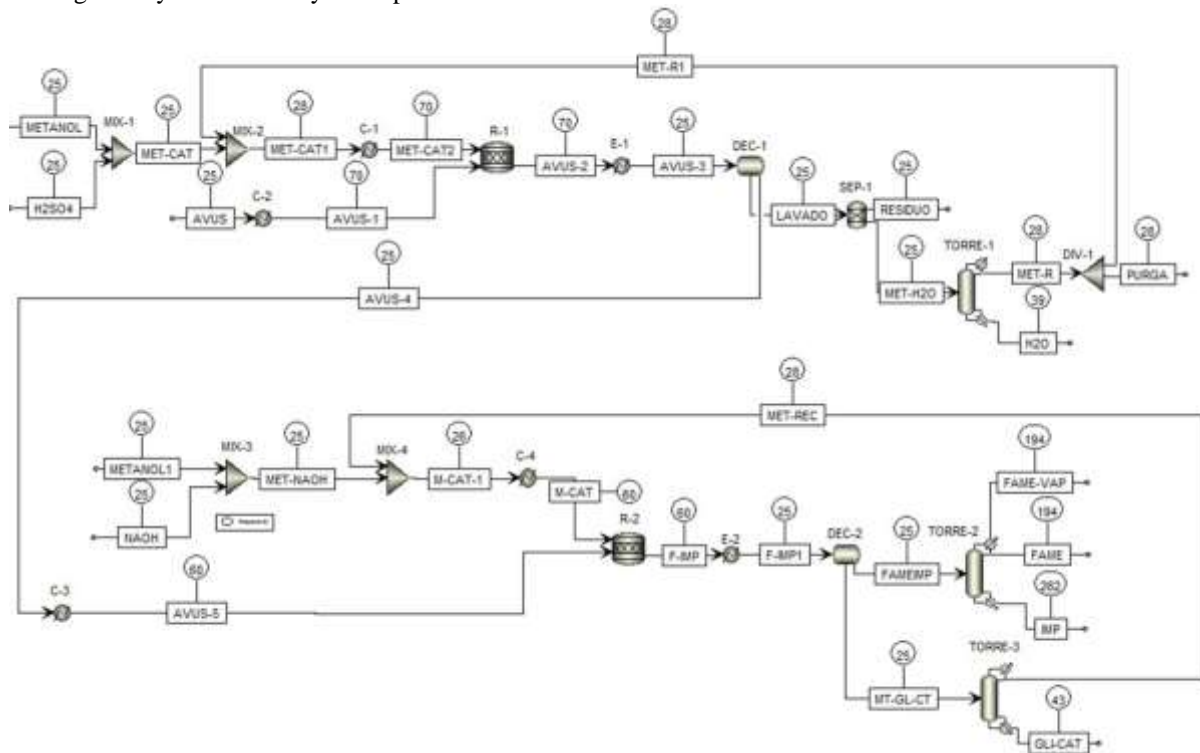


Figura 1. Proceso de obtención de Biodiesel a partir de AVUs.
(R-1: Reacción de Esterificación, R-2: Transesterificación)

Las condiciones de la reacción de esterificación son una temperatura de reacción de 70°C y una presión de 400 kPa, una relación molar de metanol/AGL de 6/1, empleando ácido sulfúrico como catalizador en una proporción de 6% en peso en relación a los AGL (Berrios *et al.*, 2007). El reactor se modeló como un reactor estequiométrico considerando una conversión de los AGL de 0,97 (Zhang *et al.*, 2003). Luego de la reacción de esterificación se realiza la separación de los AVUs libres de acidez con un decantador (DEC-1, Figura 1) a temperatura ambiente y una posterior recuperación de metanol con una fracción de reciclaje 0,88 (Laborde *et al.*, 2017).

Las condiciones de la reacción de transesterificación son: una temperatura de reacción de 60°C y una presión de 400 kPa, una relación molar de metanol/AVUs de 6/1, empleando hidróxido de sodio como catalizador en una proporción de 1% en peso en relación a los AVUs. El reactor se modeló también como un reactor estequiométrico considerando una conversión de los AVUs de 0,95

(Zhang *et al.*, 2003). Luego de la reacción de transesterificación se realiza la separación del biodiesel producido mediante decantación (DEC-2, Figura 1) a temperatura ambiente y finalmente se realiza la purificación del biodiesel en una torre de destilación (TORRE-2, Figura 1) de 4 platos y una relación de reflujo de 2 (Zhang *et al.*, 2003).

Se generó un modelo matemático a partir de una superestructura (Yee *et al.*, 1990) basado en el trabajo de Inchaurregui - Méndez *et al.* (2015) donde la función objetivo de este modelo es no lineal y optimiza el requerimiento de servicios externos.

Por otra parte, se planteó un modelo de programación lineal entera mixta basado en Papoulias *et al.* (1983) y Seider *et al.* (2004), en donde el objetivo es minimizar la cantidad de equipos requeridos.

Ambos modelos se resuelven mediante el lenguaje GAMS®.

Se definen los siguientes conjuntos: *i* representa las corrientes calientes, *j* denota las corrientes frías y *k* identifica las etapas de intercambio.

Para la superestructura, k se determina mediante la Ecuación (1) propuesta en el trabajo de Yee *et al.* (1990).

$$k = \max\{N_H, N_C\} \quad (1)$$

donde: N_H es el número de corrientes calientes.
 N_C es el número de corrientes frías.

Para el modelo de programación lineal entera mixta k se determina a partir de las temperaturas de entrada de cada corriente (incluyendo los servicios externos) estas denotan los límites de los intervalos de temperaturas (Seider *et al.*, 2004).

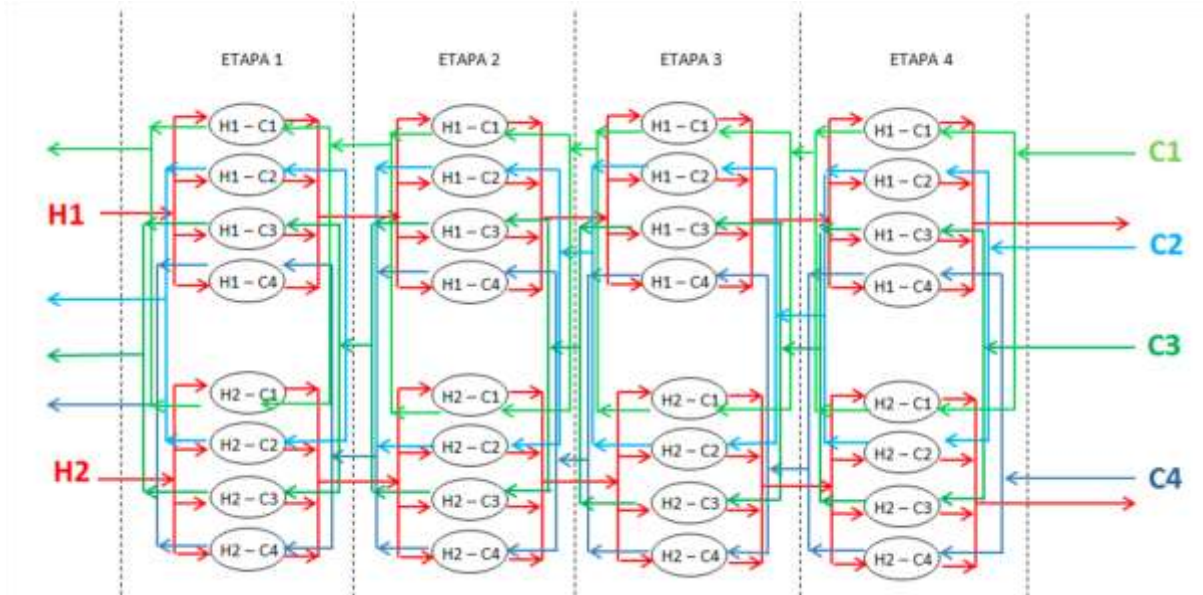


Figura 2. Superestructura (H1: AVUS, H2: F-IMP, C1: MET-CAT1, C2: AVUS, C3: AVUS-4, C4: M-CAT-1)

El modelo matemático generado a partir de la superestructura (Figura 2) se presenta mediante las Ecuaciones (2)-(22). Balance de energía para las corrientes calientes del proceso:

$$(TE(i) - TS(i)) * FC(i) = q(i, j, k) + Qc(i) \quad (2)$$

- Balance de energía para las corrientes frías del proceso:

$$(TS(j) - TE(j)) * FC(j) = q(i, j, k) + Qh(j) \quad (3)$$

- Balance de calor del lado de las corrientes calientes en el intervalo k:

$$(TK(i, k) + TK(i, k + 1)) * FC(i) = \sum_j q(i, j, k) \quad (4)$$

- Balance de calor del lado de las corrientes frías en el intervalo k:

$$(TK(j, k) + TK(j, k + 1)) * FC(j) = \sum_i q(i, j, k) \quad (5)$$

- Cantidad de calor de servicio externo de enfriamiento:

$$(TK(i, k) - TS(i)) * FC(i) = Qc(i) \quad (6)$$

- Cantidad de calor de servicio externo de calentamiento:

$$(TK(j, k) - TE(j)) * FC(j) = Qh(j) \quad (7)$$

- Condiciones de flujo en contracorriente:

$$TE(i) = TK(i, 1) \quad (8)$$

$$TE(j) = TK(j, k) \quad (9)$$

$$TK(i, k) > TK(i, k + 1) \quad (10)$$

$$TK(j, k) > TK(j, k - 1) \quad (11)$$

$$TE(i) < TK(i, k + 1) \quad (12)$$

$$TS(j) > TK(j, 1) \quad (13)$$

- Restricciones lógicas:

La Ecuación (14) representa la máxima transferencia de calor entre la corriente caliente i y la corriente fría j.

$$q(i, j, k) - \min(Qc(i), Qc(j)) * Z(i, j, k) < 0 \quad (14)$$

Las Ecuaciones (15) y (16) representan el máximo aporte de calor del enfriador a las corrientes calientes y del calentador a las corrientes frías, respectivamente.

$$Qc(i) - Q(i) * ZCU < 0 \quad (15)$$

$$Qh(j) - Q(j) * ZHU < 0 \quad (16)$$

- Fuerza de conducción para la entrada de la etapa:

$$DT(i, j, k) < K(i, k) - TK(j, k) + DTMAX(i, j) * (1 - Z(i, j, k)) \quad (17)$$

- Fuerza impulsora para la salida de la etapa:

$$DT(i, j, k + 1) < TK(i, k + 1) - TK(j, k + 1) + DTMAX(i, j) * (1 - Z(i, j, k)) \quad (18)$$

el parámetro DTMAX se calcula a partir de la Ecuación (19).

$$DTMAX(i, j) = \max(0, TE(j) - TE(i), TE(j) - TS(i), TS(j) - TE(i), TS(j) - TS(i)) \quad (19)$$

- Determinación de la fuerza impulsora para los calentadores:

$$DTHU < (TSHU - TK(j, 1)) \quad (20)$$

- Determinación de la fuerza impulsora para los enfriadores:

$$DTCU < (TK(j, k + 1) - TSCU) \quad (21)$$

- Función objetivo:

$$Qmin.ext = \sum_i Qc(i) + \sum_j Qh(j) \quad (22)$$

donde:

TE: Temperatura de entrada.

TS: Temperatura de salida.

FC: Producto del flujo másico por la capacidad calorífica.

Q: Calor intercambiado entre las corrientes calientes y frías en cada etapa.

Qc: Calor de servicio externo de enfriamiento.

Qh: Calor de servicio externo de calentamiento.

TK: Temperatura límite de la etapa.

Z: Variable binaria para intercambiadores.

Q: Calor disponible o requerido por cada corriente del proceso.

ZCU: Variable binaria para enfriadores.

ZHU: Variable binaria para calentadores.

DT: Fuerza impulsora en los límites de intervalos.

DTMAX: Límite superior de la fuerza impulsora.

DTHU: Fuerza impulsora de los calentadores.

TSHU: Temperatura de salida del servicio de calentamiento.

DTCU: Fuerza impulsora de los enfriadores.

TSCU: Temperatura de salida del servicio de enfriamiento.

Qmin.ext: Cantidad de calor mínima de servicio externo.

A partir de los intervalos de temperaturas y considerando que no se transfiere calor a través del punto de pliegue se plantea el modelo de programación mixta-entera lineal que se presenta en las Ecuaciones (23)-(26).

$$\text{Minimizar } z = \sum_i \sum_j y(i, j) \quad (23)$$

$$R(i, k) - R(i, k - 1) + \sum_j Q(i, j, k) = Q_H(i, k) \quad (24)$$

$$\sum_i Q(i, j, k) = Q_c(j, k) \quad (25)$$

$$\sum_k Q(i, j, k) - y(i, j) * U(i, j) \leq 0 \quad (26)$$

Este sistema se codifican en el software GAMS® a fin de encontrar la estructura de intercambio calórico

óptima para cada caso. Para el modelo lineal se utiliza el solver CBC y para el no lineal BARON.

3. Resultados y Discusión

En primer lugar se simuló el proceso de producción de biodiesel a partir de AVUs en Aspen Plus® (Figura 1). A partir de la simulación del modelo se determinaron las corrientes que requieren servicios de calentamiento y enfriamiento para aplicar las metodologías de optimización. En la Tabla 1 se presentan los datos correspondientes a cada una de esas corrientes. Asimismo, se informa el requerimiento calórico externo necesario (Q) de cada corriente involucrada resultando un total de 139 kJ/s.

Tabla 1. Datos de las corrientes con requerimiento energético

Corriente	Te (°C)	Ts (°C)	Q(kJ/s)	
C1	MET-CAT1	27,76	70	59,56
C2	AVUS	25	70	19,80
H1	AVUS-2	70	25	25,65
C3	AVUS-4	25	60	15,14
H2	F-IMP	60	25	13,87
C4	M-CAT-1	25,83	60	4,00

Resolviendo el modelo matemático no lineal formulado a partir de la superestructura (Ecuaciones 2-22) en el software GAMS® utilizando el solver BARON se obtiene: $Q_{min,ext} = 68,72$ kJ/s. El cual corresponde a una cantidad de servicio externo de enfriamiento de 4,93 kJ/s y de calentamiento de 63,79 kJ/s, requiriéndose 5 intercambiadores, 2 enfriadores y 3 calentadores. Los intercambios se dieron entre las corrientes H1-C1 en el intervalo 1, H1-C2 en los intervalos 1 a 4, H1-C3 en los intervalos 1 a 4, H1-C4 en los intervalos 1 y 2, H2-C2 en los intervalos 2 y 3 en el intervalo 1. En la Figura 3 se muestra la red obtenida por este método sin representar el intercambio entre H1-C1 debido a que la cantidad de calor requerida de 0,11 kJ/s –no es significativa desde el punto de vista ingenieril.

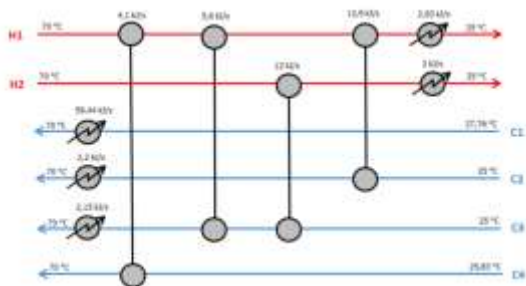


Figura 3. Red de intercambio calórico obtenida por método superestructura

A partir de las temperaturas de entrada de cada una de las corrientes (Tabla 1) se generan los intervalos de temperatura para el modelo de programación lineal entera mixta (Figura 5). El punto de pliegue es 25,83°C y 30,83°C para las corrientes frías y calientes, respectivamente.

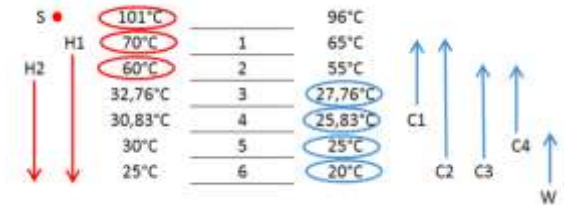


Figura 4. Intervalos de temperatura para programación lineal entera mixta

Al resolver el modelo de programación lineal entera mixta (Ecuaciones 23-26) con el solver CBC se determina un requerimiento de 63,89 kJ/s y 4,83 kJ/s correspondientes a los servicios de calentamiento y enfriamiento, respectivamente, con un mínimo de 5 intercambiadores de calor, 2 enfriadores y 2 calentadores. Los intercambios se dieron entre las corrientes H1-C2 y H1-C3 en los intervalos 2 a 5, H1-C4 en el intervalo 2, H2-C3 en los intervalos 3 a 5 y H2-C4 en los intervalos 3 y 4 (Figura 5).

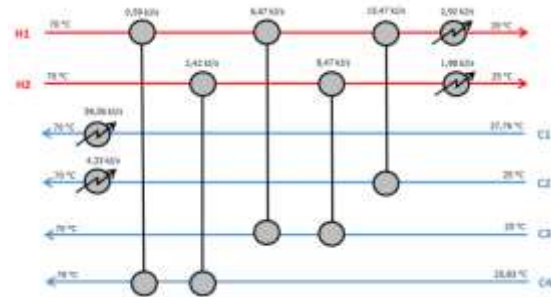


Figura 5. Red de intercambio calórico obtenida por método programación lineal entera mixta

Por lo tanto, se puede observar que al minimizar el número de equipos se obtiene un mínimo de requerimiento energético muy similar al óptimo por el método de superestructura.

4. Conclusión

En este trabajo se presentó la optimización energética del proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales usados (AVUs) mediante dos metodologías: Superestructura y Programación Mixta-Entera Lineal. Mediante la superestructura se obtiene un requerimiento calórico mínimo externo

de 68,72 kJ/s con 10 equipos (5 intercambiadores, 2 enfriadores y 3 calentadores), considerando que uno de los intercambios no es significativo ingenierilmente se establece finalmente una red con 9 equipos. En tanto, mediante la Programación mixta-entera lineal se obtiene un mínimo de 9 equipos (5 intercambiadores, 2 enfriadores y 2 calentadores) con un requerimiento calórico externo de 68,80 kJ/s. Con lo cual, las redes obtenidas a partir de la aplicación de ambas metodologías permiten lograr un ahorro en servicios externos del 50% aproximadamente.

5. Referencias

Aspentech. (2017). <http://www.aspentech.com>.

Babazadeh, R.; Razmi, J.; Pishvae, M. S.;Rabbani, M. (2017). *A Sustainable Second-Generation Biodiesel Supply Chain Network Design Problem Under Risk*. Omega, 66, Part B, 258-277.

Berrios, M.; Siles, J.; Martín, M. A.; Martín, A. (2007). *A Kinetic Study Of The Esterification Of Free Fatty Acids (FFA) In Sunflower Oil*. Fuel, 86(15), 2383-2388.

Bhuiya, M. M. K.; Rasul, M. G.; Khan, M. M. K.; Ashwath, N.;Azad, A. K. (2016). *Prospects Of 2nd Generation Biodiesel as a Sustainable Fuel—Part: 1 Selection of Feedstocks, Oil Extraction Techniques and Conversion Technologies*. Renewable And Sustainable Energy Reviews, 55(Supplement C), 1109-1128.

Bouaid, A.; Vázquez, R.; Martinez, M.;Aracil, J. (2016). *Effect Of Free Fatty Acids Contents On Biodiesel Quality. Pilot Plant Studies*. Fuel, 174, 54-62.

Demirbas, A. (2009). *Progress And Recent Trends In Biodiesel Fuels*. Energy Conversion And Management, 50(1), 14-34.

Garrido, S. M. (2010). *Tecnología, Territorio Y Sociedad. Producción De Biodiesel A Partir De Aceites Usados*. Revista De Ciencias Sociales, 75-86.

Hong, X.; Liao, Z.; Jiang, B.; Wang, J.;Yang, Y. (2017). *Targeting Of Heat Integrated Water Allocation Networks by One-Step MILP Formulation*. Applied Energy, 197(Supplement C), 254-269.

Hwang, J.; Bae, C.;Gupta, T. (2016). *Application Of Waste Cooking Oil (WCO) Biodiesel in a Compression Ignition Engine*. Fuel, 176, 20-31.

Inchaurregui - Méndez, J. A.; Vázquez - Román, R.; Ponce - Ortega, J. M.;Mannan, M. S. (2015). *A Heat Exchanger Networks Synthesis Approach Based on Inherent Safety*. Journal Of Chemical Engineering Research Updates, 2, 22-29.

Isafiade, A. J.; Fraser, D. M. (2008). *Interval-Based MINLP Superstructure Synthesis Of Heat Exchange Networks*. Chemical Engineering Research And Design, 86(3), 245-257.

Kim, S. Y.; Bagajewicz, M. (2016). *Global Optimization Of Heat Exchanger Networks Using A New Generalized Superstructure*. Chemical Engineering Science, 147, 30-46.

Laborde, M. F.; Serna-González, M.; Ponce-Ortega, J. M.; Pagano, A. M.;Gely, M. C. (2017). *Optimización del Proceso de Esterificación de Aceites Vegetales Usados para la Producción de Biodiesel*. Avances En Ciencias E Ingeniería 8, 17-30.

Linnhoff, B.; Flower, J. R. (1982). *User guide on process integration for the efficient use of energy*. Institution of Chemical Engineers Rugby, Warwickshire, UK.

Linnhoff, B.; Hindmarsh, E. (1983). *The pinch design method for heat exchanger networks*. Chemical Engineering Science, 38(5), 745-763.

Luo, X.; Huang, X.; El-Halwagi, M. M.; Ponce-Ortega, J. M.;Chen, Y. (2016). *Simultaneous synthesis of utility system and heat exchanger network incorporating steam condensate and boiler feedwater*. Energy, 113, 875-893.

Morar, M.; Agachi, P. S. (2010). *Review: Important contributions in development and improvement of the heat integration techniques*. Computers & Chemical Engineering, 34(8), 1171-1179.

Organismo Provincial Para El Desarrollo Sostenible, O. (2017). *Plan BIO. Biodiesel a partir de Aceites Vegetales Usados*.

Papoulias, S. A.; Grossmann, I. E. (1983). *A structural optimization approach in process synthesis-ii. heat recovery networks*. Computers And Chemical Engineering 7, 707-721.

Santana, G. C. S.; Martins, P. F.; De Lima Da Silva, N.; Batistella, C. B.; Maciel Filho, R.;Wolf Maciel, M. R. (2010). *Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil*. Chemical Engineering Research and Design, 88(5-6), 626-632.

Seider, W. D.; Seader, J. D.; Lewin, D. R. (2004). *Product & process design principles: synthesis, analysis and evaluation*, (With CD): wiley.com.

Talebian-Kiakalaieh, A.; Amin, N. A. S.; Mazaheri, H. (2013). *A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil*. Applied Energy, 104(0), 683-710.

Yee, T. F.; Grossmann, I. E. (1990). *Simultaneous optimization models for heat integration—ii. heat exchanger network synthesis*. Computers & Chemical Engineering, 14(10), 1165-1184.

Zhang, Y.; Dubé, M. A.; Mclean, D. D.; Kates, M. (2003). *Biodiesel production from waste cooking oil: I. process design and technological assessment*. Bioresource Technology, 89(1), 1-16.

21TCQ. Lixiviación de oro de minerales refractarios con reactivos alternativos al cianuro.

Gold leaching of refractory minerals with alternative reagents to cyanide.

Roberto J. Meissl¹, Víctor A. Quinzano¹, María E. Caroprese¹.

1. Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, U.N. de San Juan. Av. Lib. Gral. San Martín 1109 oeste, Capital, San Juan. rmeissl@unsi.edu.ar; vquinzano@unsi.edu.ar;

Resumen

Se preparó una muestra de minerales refractarios de la zona de Gualcamayo, Provincia de San Juan. El análisis químico fue: 3,25 g/t Au, 2,12% y 0,18% de C orgánico. La muestra fue molida 100% -104 μm .

Se construyeron diagramas Eh-pH de los sistemas de interés, para las condiciones experimentales de la lixiviación. Estos diagramas mostraron que el iodo-ioduro puede disolver el oro en un amplio intervalo de pH ($\text{pH} < 13$), dentro de la zona de estabilidad del agua. El cianuro y el tiosulfato de amonio operan en un intervalo de pH más restringido.

Se realizaron ensayos de lixiviación por agitación de muestras sin pre-tratar y pre-tratadas por tostación a 650 °C, empleando soluciones de NaCN/O_2 ; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}^{2+}$ y I_2/I^- . En todos los casos, se observó que al oxidar la muestra por tostación, se incrementó la extracción de oro y se redujo el consumo de reactivos. Esto indica que el oro se aloja en una matriz probablemente pirítica. La mayor extracción de oro, se obtuvo con tiosulfato de amonio, resultando 56,8% para la muestra sin pre-tratar y 86,5% para la muestra tostada, respectivamente. La mayor velocidad de disolución de oro se alcanzó con las soluciones de iodo-ioduro.

Palabras clave: Lixiviación, Oro, Minerales Refractarios, Reactivos Alternativos.

Abstract

A sample of refractory minerals was prepared from the area of Gualcamayo, Province of San Juan. The chemical assay was: 3.25 g/t Au, 2.12% S and 0.18% organic C. The sample was ground 100% -104 μm .

Eh-pH diagrams of the systems of interest were constructed for the leaching experimental conditions. These diagrams showed that iodine-iodide can dissolve gold over a wide pH range ($\text{pH} < 13$), within the water stability zone. Cyanide and ammonium thiosulfate operate in a more restricted range of pH.

Agitation leaching tests were performed on samples without pretreatment and pretreated by roasting at 650 °C, using NaCN/O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}^{2+}$ and I_2/I^- solutions. In all cases, it was observed that when the sample was oxidized by roasting, the gold extraction was increased and the consumption of reagents was reduced. This indicates that the gold is enclosed in a probably pyritical matrix. The highest gold extraction was obtained with ammonium thiosulfate, resulting 56.8% for the sample without pretreatment and 86.5% for the toasted sample, respectively. The gold highest dissolution rate gold was achieved with the iodine-iodide solutions.

Keywords: Leaching, Gold, Refractory Minerals, Alternative Reagents.

1. Introducción

La recuperación industrial de oro de minerales por cianuración data de principios del siglo XX y se lo considera el hito fundacional de la Hidrometalurgia Moderna. A pesar de su fuerte cuestionamiento ambiental, hoy no existe ningún otro reactivo que se pueda aplicar en forma tan amplia como el cianuro, para la recuperación técnica y económica de oro. Sin embargo, existen minerales auríferos denominados refractarios, cuya cianuración resulta en extracciones de oro menores a 80% (Smith, 1968).

La causa más común de la refractariedad es la oclusión o diseminación de finas partículas submicroscópicas de oro ($< 1 \mu\text{m}$) encapsuladas en los minerales de sulfuros, como la pirita (FeS_2), la arsenopirita (FeAsS), y el cuarzo (SiO_2), que son matrices insolubles y difíciles de penetrar con soluciones de cianuro en la lixiviación convencional (Chen y Reddy, 1990). Otra posible causa de refractariedad es la presencia de minerales de carbón amorfo o materia carbonosa que confiere propiedades de predeposición (preg-robbing), es decir, el carbón adsorbe el oro disuelto durante la

cianuración y dificulta la extracción de este metal (Marsden y House, 1990).

El procesamiento de los minerales refractarios puede orientarse a realizar un pre-tratamiento del mineral para resolver la refractariedad, previo a la lixiviación. Por ej. cuando el oro está ocluido en pirita, se oxida el sulfuro a sulfato y en estas condiciones el cianuro puede penetrar la estructura mineral y disolver el oro (Weir y Berezowsky, 1986; Meissl *et al.*, 2016). También se pueden emplear como lixivante un reactivo alternativo al cianuro. Por ej. se ha demostrado que el tiosulfato de amonio es efectivo para disolver el oro cuando se presenta materia carbonosa, minimizando el fenómeno de preg-robbing (Feng y Van Deventer, 2001; Guay y Gross, 1981).

Por otro lado, el cianuro es un reactivo de elevada toxicidad y su empleo es fuertemente cuestionado desde el punto de vista ambiental. El tiosulfato de amonio y las soluciones de iodo-ioduro, presentan una toxicidad inferior a la del cianuro e impactan menos el medio ambiente. Por lo tanto resulta atractivo su evaluación como reactivos (Göknelma *et al.*, 2016).

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Analizar los aspectos termodinámicos de los sistemas oro-cianuro, oro-tiosulfato y oro-ioduro, empleando los diagramas Eh-pH; b) Evaluar la lixiviación de un mineral aurífero refractario de la zona de Gualcamayo, Provincia de San Juan, empleando como lixiviantes cianuro, tiosulfato de amonio y soluciones de iodo/ioduro.

2. Materiales y métodos

Los aspectos termodinámicos de la lixiviación se analizaron empleando diagramas Eh-pH. Estos diagramas se construyeron empleando el software Outokumpu HSC Chemistry 6. Las condiciones fueron 25 °C y 1 atm., y las concentraciones correspondieron a las de los ensayos de lixiviación. Los datos termodinámicos de las especies involucradas fueron revisados y completados con valores de la bibliografía (Davis *et al.*, 1993; Pourbaix, 1966; Latimer, 1956).

La muestra para los test de lixiviación consistió de un compuesto de minerales de la zona de Gualcamayo, ubicada al Noroeste de la provincia de San Juan. La muestra fue molida a una granulometría 100% -104 µm. Se obtuvieron alícuotas por cuarteo para: análisis químico de la cabeza, observaciones mineralógicas y ensayos de lixiviación.

Para la caracterización químico-mineralógica de la muestra, se realizó el análisis químico de la cabeza (Au, S y C), se confeccionaron briquetas y se efectuaron observaciones en microscopio óptico y electrónico.

Los ensayos de lixiviación se realizaron por agitación en frascos (BRT = Bottle Roll Test), durante 24 horas, con una relación sólido:líquido de 1:3. En la Tabla 1 se resumen las condiciones de los ensayos. Se emplearon diferentes reactivos lixiviantes. La muestra fue lixiviada sin pre-tratamiento y con un pre-tratamiento por tostación a 650°C.

Tabla 1. Condiciones de los ensayos.

Test	Alternativa	Solución Lixivante
1	BRT	8×10^{-2} M NaCN; $3,2 \times 10^{-1}$ M O ₂
2	BRT	5×10^{-1} M S ₂ O ₃ ²⁻ ; 1 M NH ₄ ⁺ ; 5×10^{-2} M Cu ²⁺
3	BRT	4×10^{-3} M I ₂ ; 2×10^{-2} M KI
4	Tostación+BRT	8×10^{-2} M NaCN; $3,2 \times 10^{-1}$ M O ₂
5	Tostación+BRT	5×10^{-1} M S ₂ O ₃ ²⁻ ; 1 M NH ₄ ⁺ ; 5×10^{-2} M Cu ²⁺
6	Tostación+BRT	4×10^{-3} M I ₂ ; 2×10^{-2} M KI

Las soluciones para cianuración se prepararon con NaCN e Ca(OH)₂. Las soluciones de tiosulfato se prepararon con Na₂S₂O₃·5H₂O/(NH₄)₂S₂O₃, NH₄OH y CuSO₄·5H₂O (PA). Las soluciones de iodo/ioduro se prepararon con KI y I₂ Bisublimado (PA).

El oro en solución iodurada y cianurada fue analizado por espectrofotometría de absorción atómica (equipo Perkin Elmer AA 100), en la solución de tiosulfato con ICP (equipo Perkin Elmer Optima 7300 DV) y en los sólidos por fusión (fire assay). El cianuro libre fue determinado por titulación con nitrato de plata y el tiosulfato con soluciones potenciales de iodo. El iodo y el ioduro fueron determinados volumétricamente con soluciones valoradas de tiosulfato de sodio y de iodato de potasio.

3. Resultados y Discusión

a. Diagramas Eh-pH

El diagrama para el sistema Au-H₂O se muestra en la Figura 1. El oro metálico es sumamente estable dentro de la zona de estabilidad del agua, y en ausencia de ligandos complejantes no puede ser oxidado en ácidos fuertes o álcalis fuertes. En presencia de agentes complejantes (y oxidantes) el diagrama mostrado se modifica notablemente.

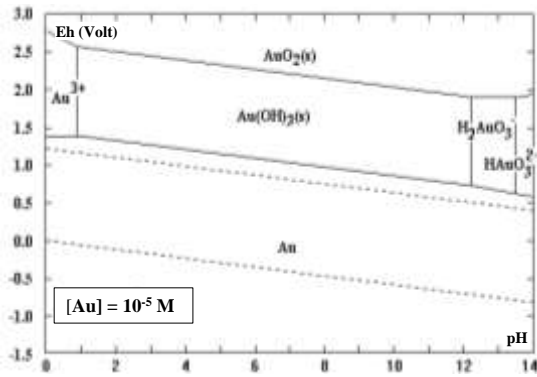
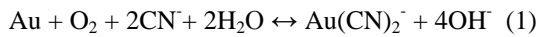
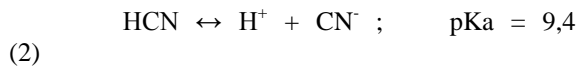


Figura 1. Sistema Au-H₂O.

El diagrama para el sistema Au-CN-H₂O se presenta en la Figura 2. El oro puede formar dos complejos con el cianuro: Au(CN)₂⁻ y Au(CN)₄⁻ pero únicamente el primero auroso es reconocido como un compuesto sumamente estable (Xue y Osseo-Asare, 1985). La disolución de oro ocurre según:



El cianuro actúa como complejante y el oxígeno como oxidante. En la Figura 2, se observa la aparición del oro disuelto como Au(CN)₂⁻, que es la especie predominante en todo el intervalo de pH, dentro de la zona de estabilidad del agua. Sin embargo, para valores de pH menores a 9,4, el ácido cianhídrico predomina sobre el ión cianuro, de acuerdo a:



Por lo tanto, en la práctica de la cianuración se trabaja a pH mayores a 10,5, para que la especie cianurada mayoritaria sea el CN⁻. Además, se evita el desprendimiento del gas cianhídrico producido por la volatilización del ácido cianhídrico.

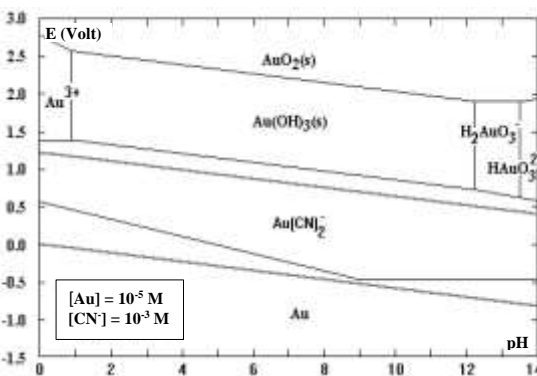
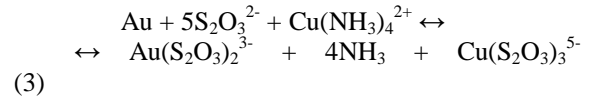


Figura 2. Sistema Au-CN-H₂O.

Para analizar los aspectos termodinámicos de la lixiviación con tiosulfato de amonio deben considerarse los sistemas Cu-N-S-H₂O y Au-N-S-

H₂O. Los diagramas Eh-pH correspondientes a estos sistemas, se presentan en las Figuras 3 y 4, respectivamente.

En la lixiviación el tiosulfato es el agente complejante del oro y el ión cúprico es el oxidante. El ión amonio contribuye a la estabilización del oxidante. El sistema es muy complejo químicamente, debido a que incluye el equilibrio de varias especies solubles. La reacción simplificada de disolución del oro es (Marsden y House, 1990):



En el diagrama Eh-pH del sistema Cu-N-S-H₂O (Figura 3) se observa que el complejo Cu(NH₃)₄²⁺ permanece estable entre pH 7,8 y 11,3. Este complejo se reduce a tritiosulfatocuprato (I) a potenciales menores a 0,1 V. La reacción de equilibrio es:

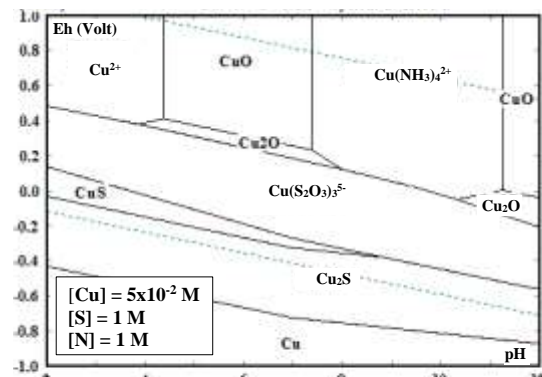
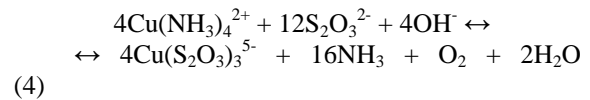


Figura 3. Sistema Cu-N-S-H₂O. Corresponde a: 5x10⁻² M Cu, 5x10⁻¹ M S₂O₃²⁻, 1 M NH₃.

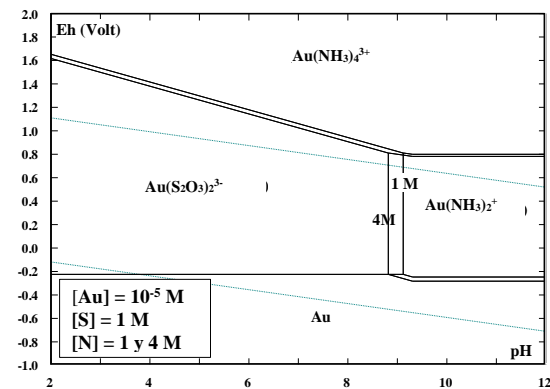
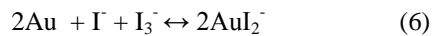
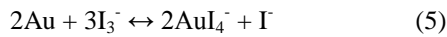


Figura 4. Sistema Au-N-S-H₂O. Corresponde a: 10⁻⁵ M Au, 5x10⁻¹ M S₂O₃²⁻, 1 M y 4 M NH₃.

El diagrama Eh-pH del sistema Au-N-S-H₂O (Figura 4) muestra que a medida que aumenta la

concentración de amonio, se necesitan potenciales menores para oxidar el oro al complejo $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$, en tanto el potencial requerido para oxidar el oro a $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ permanece constante. Por lo tanto a medida que aumenta la concentración de tiosulfato y/o amoniaco en la solución, se requieren condiciones menos oxidantes para disolver el oro, lo cual puede favorecer la lixiviación.

El diagrama para el sistema Au-I-H₂O se muestra en la Figura 5. La lixiviación del oro ocurre según las siguientes reacciones (Davis *et al.*, 1993):



El complejante es el ioduro y el oxidante el iodo. Este reacciona con el ioduro para producir el triyoduro según:

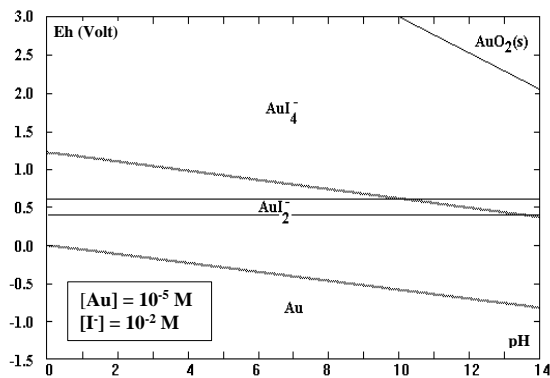


Figura 5. Sistema Au-I-H₂O.

La lixiviación del oro se puede llevar a cabo en un amplio intervalo de pH (Figura 5), dentro de la zona de estabilidad del agua. A pH menores de 13 se forma el AuI_2^- y a pH menores de 10 el complejo AuI_4^- .

b. Muestra de cabeza

El análisis químico de la muestra de cabeza se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis químico de la muestra de cabeza.

Elemento	Ley
Oro (g/t)	3,25
Azufre (%)	2,12
Carbón orgánico (%)	0,18

Las observaciones mineralógicas mostraron que las especies mayoritarias son minerales de la ganga, fundamentalmente calcita y cuarzo, además se observó la presencia de pirita y óxidos de hierro ligados a minerales de la ganga. El tipo de ligadura predominante es el de tipo de inclusiones de sulfuros en la ganga (Foto 1). Se observaron partículas de pirita, óxidos de hierro y rejalgal libres. Algunas partículas de rejalgal presentaron inclusiones de pirita (Foto 2).

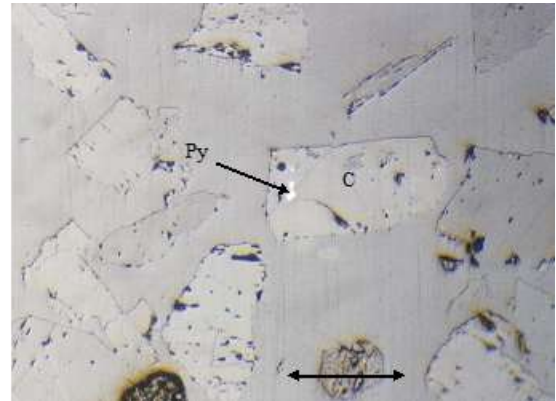


Foto 1. Partícula de calcita (C) con inclusiones de pirita (Py). Muestra 100% -104 μm . Objetivo 16x. Escala 100 μm .

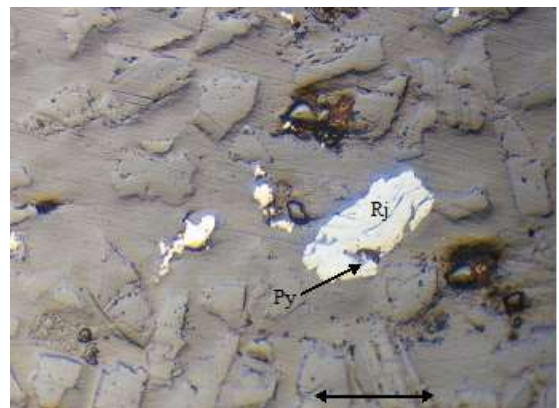


Foto 2. Partícula de rejalgal (Rj) con inclusiones de pirita (Py). Muestra 100% -104 μm . Objetivo 16x. Escala 100 μm .

Observaciones realizadas con microscopio electrónico de barrido permitió confirmar la presencia de calcita (Ca), Cuarzo (Si), Pirita (S-Fe), Oxido de hierro (Fe), Rejalgal (S-As) y feldspatos (Al-Si-K). No se pudo observar ninguna partícula de oro libre o ligada.

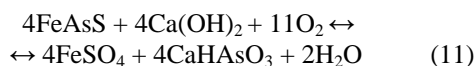
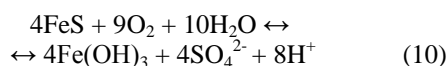
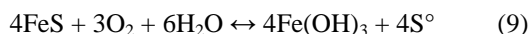
c. Lixiviación

Los resultados de la lixiviación con diferentes reactivos, se muestra en la Tabla 3.

Los pHs determinados durante la lixiviación (Tabla 3) están dentro de las zonas de estabilidad, de los correspondientes complejos metálicos, obtenidas en los diagramas Eh-pH (Figuras 2, 3, 4 y 5). Por ej. en la lixiviación con tiosulfato de amonio, los pHs resultaron 9,0 y 9,2, que es donde predominan los complejos $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (Figura 3), y $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (Figura 4).

En la cianuración de la muestra, la extracción de resultó 50,1% (test 1). Cuando la muestra fue tostada y cianurada la extracción se incrementó 78,2% (test 4). El consumo de NaCN se redujo de 1,63 kg/t a 0,55 kg/t.

Las especies piríticas (pirita, pirrotita y arsenopirita) reaccionan consumiendo cianuro, oxígeno y cal de acuerdo a las siguientes reacciones (Nagy *et al.*, 1966):



La tostación de la muestra previa a la cianuración, mejoró las extracciones de oro. Esto indica que el oro se aloja en una matriz que ha sido transformada en el proceso de tostación, mejorando el contacto del metal con los reactivos lixiviantes. Este comportamiento del oro se ha observado cuando el mismo se encuentra presente en matrices piríticas que al tostarse se transforman en sulfatos (Demopoulos y Papangelakis, 1989).

Si bien el oro no ha sido observado en forma libre o ligada, los resultados metalúrgicos y las observaciones mineralógicas indican que el oro podría encontrarse ocluido en la matriz pirítica.

Tabla 3. Resultados de la lixiviación con diferentes de reactivos.

Test	Solución Lixivante	pH	Extracción de oro (%)	Consumo de reactivos
1	8×10^{-2} M NaCN; 3×10^{-1} M O_2	10,5	50,1	1,63 kg NaCN/t
2	5×10^{-1} M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 1 M NH_4^+ ; 5×10^{-2} M Cu^{2+}	9,0	56,8	9,80 kg $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ /t
3	4×10^{-3} M I_2 ; 2×10^{-2} M KI	7,3	53,0	0,42 kg lodo/t
4	8×10^{-2} M NaCN; 3×10^{-1} M O_2	10,7	78,2	0,55 kg NaCN/t

5	5×10^{-1} M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 1 M NH_4^+ ; 5×10^{-2} M Cu^{2+}	9,2	86,5	4,30 kg $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ /t
6	4×10^{-3} M I_2 ; 2×10^{-2} M KI	7,3	82,1	0,32 kg lodo/t

Nota:

- Los consumos se expresan en kilogramos de reactivo por tonelada de mineral.
- En la lixiviación con soluciones de iodo-ioduro, el consumo se expresa en kilogramos de iodo elemental total por tonelada de mineral.

En la lixiviación de la muestra con tiosulfato de amonio, la extracción de oro resultó 56,8% (test 2). Cuando la muestra fue tostada y lixiviada la extracción se incrementó 86,5% (test 5). El consumo de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ se redujo de 9,80 kg/t a 4,30 kg/t. La baja extracción de oro y el elevado consumo de tiosulfato, obtenidos en la lixiviación de la muestra sin pre-tratar, podrían deberse a la presencia del oro en las partículas de pirita. Este sulfuro reduce la disolución del oro en soluciones de tiosulfato de amonio y cataliza la descomposición del tiosulfato (Feng y Van Deventer, 2006).

Cuando se empleó iodo-ioduro en la lixiviación de la muestra, la extracción de oro resultó 53,0% (test 3). Cuando la muestra fue tostada y lixiviada la extracción aumentó a se incrementó 82,1% (test 6). El consumo de ido elemental total, se redujo de 0,42 kg/t a 0,32 kg/t.

En la lixiviación con reactivos alternativos al cianuro, se observó que al oxidar la muestra por tostación, se incrementó la extracción de oro y se redujo el consumo de reactivos. Esto confirmaría que el oro se encuentra dentro de la pirita.

Las curvas de extracción de oro vs. tiempo para los tests 1 a 3 y 4 a 6, se presentan en las Figuras 6 y 7, respectivamente.

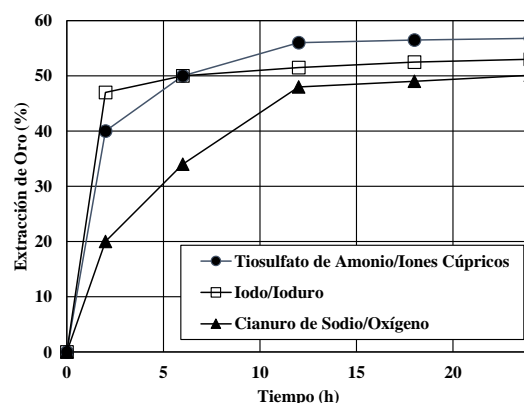


Figura 6. Extracción de oro vs. tiempo. Test 1, 2 y 3.

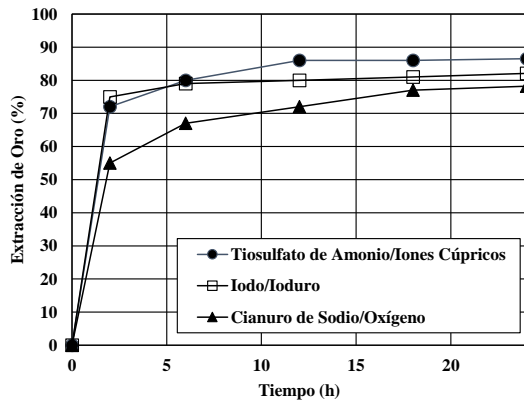


Figura 7. Extracción de oro vs. tiempo. Test 4, 5 y 6.

La mayor extracción de oro, tanto en la lixiviación de las muestras (tests 1, 2 y 3) como en la lixiviación de las muestras tostadas (tests 4, 5 y 6) se obtuvo con tiosulfato de amonio. Esto podría atribuirse a que la muestra puede presentar preg-robbing debido a la presencia de carbón orgánico (Tabla 2), el cual no es eliminado por la tostación. El tiosulfato minimiza el preg-robbing (Feng y Van Deventer, 2001; Guay y Gross, 1981), no así el cianuro y el iodo-ioduro.

Las curvas de velocidad de extracción de oro vs. tiempo para los tests 1 a 3 y 4 a 6, se muestran en las Figuras 8 y 9, respectivamente. La velocidad de extracción se define como los mg de oro disueltos por hora y por tonelada de mineral.

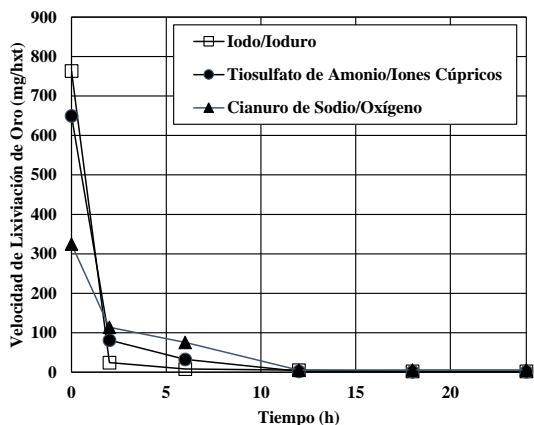


Figura 8. Velocidad de lixiviación de oro vs. tiempo. Test 1, 2 y 3.

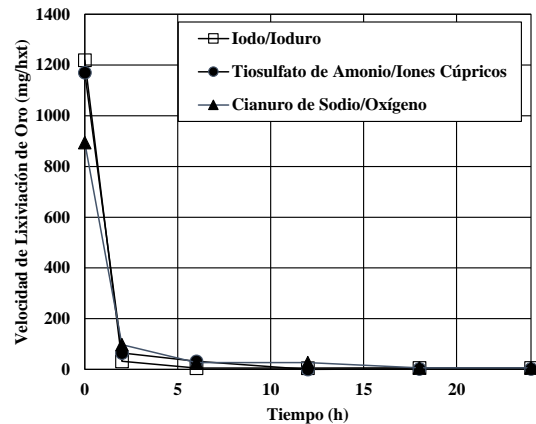


Figura 9. Velocidad de lixiviación de oro vs. tiempo. Test 4, 5 y 6.

La mayor velocidad de lixiviación de oro, tanto en la lixiviación de las muestras (tests 1, 2 y 3) como en la lixiviación de las muestras tostadas (tests 4, 5 y 6) se obtuvo con las soluciones de iodo-ioduro, resultando 764 mgAu/hxt y 1220 mgAu/hxt, respectivamente. Además este reactivo fue el que presentó los menores consumos en la lixiviación (Tabla 3). Por lo tanto, la mayor cinética de extracción podría deberse a que este lixivante disuelve menos componentes del mineral, que el cianuro y el tiosulfato.

4. Conclusiones

Los diagramas Eh-pH, construidos para las condiciones experimentales, mostraron que el iodo-ioduro puede disolver el oro en un amplio intervalo de pH, dentro de la zona de estabilidad del agua. A pH menores de 13 se forma el AuI_2^- y a pH menores de 10 el complejo AuI_4^- . El cianuro y el tiosulfato de amonio operan en un intervalo de pH más restringido.

En la lixiviación, se observó que al oxidar la muestra por tostación, se incrementó la extracción de oro y se redujo el consumo de reactivos. Si bien el oro no ha sido observado en forma libre o ligada, estos resultados metalúrgicos y las observaciones mineralógicas indican que el oro podría encontrarse oculto en la matriz pirítica.

La mayor extracción de oro, tanto en la lixiviación de las muestras como en la lixiviación de las muestras tostadas se obtuvo con tiosulfato de amonio. Esto puede atribuirse a que la muestra puede presentar preg-robbing debido a la presencia de carbón orgánico, el cual no es eliminado por tostación. El tiosulfato minimiza el preg-robbing, no así el cianuro y el iodo-ioduro. Las mayores extracciones fueron 86,5% para la muestra tostada y 56,8% para la muestra sin pre-tratar.

La mayor velocidad de lixiviación de oro se obtuvo con las soluciones de iodo-ioduro, resultado 1220

mgAu/hxt de mineral para la lixiviación de la muestra tostada.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CICITCA de la Universidad Nacional de San Juan por el financiamiento parcial de este trabajo.

6. Referencias

Chen, B.; Reddy, R.G. (1990). *Roasting Characteristics of Refractory Gold Ores*. Advances in Gold and Silver Processing. Proc. Symp. at GOLDTech 4. SME-AIME. Reno, NV (EE.UU.), 201-214.

Davis, A; Tran, T.; Young, D. (1993). *Solution chemistry of iodide leaching of gold*. Hydrometallurgy, 32, 143-159.

Demopoulos, G.P.; Papangelakis, V.G. (1989). *Recent advances in refractory gold processing*. CIM Bulletin, 82 (931), 85-91.

Feng, D.; Van Deventer, J.S.J. (2001). *Preg-robbing phenomena in the thiosulphate leaching of gold ores*. Minerals Engineering, Vol. 14, No. 11, 1387-1402.

Feng, D.; Van Deventer, J.S.J. (2006). *Ammoniacal thiosulphate leaching of gold in the presence of pyrite*. Hydrometallurgy 82, 126–132.

Gökelma, M.; Birich, A.; Stopic, S. and Friedrich, B. (2016). *A Review on Alternative Gold Recovery Reagents to Cyanide*. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 4, 8-17.

Guay, W. J.; Gross, M. A. (1981). *The Treatment of Refractory Gold Ores Containing Carbonaceous Material and Sulfides*. Proceedings of AIME Annual Meeting, Chicago, IL, USA.

Latimer, W.M. (1956). *Oxidations Potentials*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.

Marsden, J.; House, I. (1990). *The Chemistry of Gold Extraction*. Ed. Ellis Horwood Series. Nueva York, 60-71.

Meissl, R.J; Quinzano, V.A.; Barrera, E.M. (2016). *Lixiviación de minerales auríferos doblemente refractarios*. Actas XIII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, Argentina, 229-234.

Nagy, I.; Mrkusic, P.; McCulloch, H.W. (1966). *Chemical Treatment of Refractory Gold Ores*. Report N°. 38, National Institute for Metallurgy, South Africa, 36.

Pourbaix, M. (1966). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon, New York.

Smith, G. C. (1968). *Discussion of Refractory Ore*. Carlin Gold Mining Company, Feb. 20, (unpublished).

Weir, D.; Berezowsky, R.M.G.S. (1986). *Refractory Gold: The Role of Pressure Oxidation*. Proc. Intern. Conf. on Gold. Vol. 2: Extractive Metallurgy of Gold. SAIMM. Johannesburg, (Rep. Sudafricana), 275-285.

Xue, T.; Osseo-Asare, K. (1985). *Heterogeneous equilibria in the Au-CN-H₂O and Ag-CN-H₂O systems*. Metallurgical Transactions B, 16 B